PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XXI LIPIEC—SIERPIEŃ 1937 7-8

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR LECH SUCHOWIAK

Termiczna przeróbka fosforytów niezwiskich

Le traitement thermique des phosphates de Niezwiska

Inż. STEFAN LIPCZYŃSKI

Chemiczny Instytut Badawczy—Dział Przemysłu Nieorganicznego

Komunikat 88

Nadeszło 12 listopada 1936

Metody otrzymywania nawozów fosforowych drogą pirogenicznego rozkładu fosforytów znane są oddawna. Polegają one na takiej reakcji przemiany zawartego w fosforycie fosforanu trójwapniowego, że w wyniku jej otrzymuje się produkt, zawierający P_2O_5 w postaci rozpuszczalnej w rozcieńczonym kwasie cytrynowym. Rozpuszczalność ta jest dotychczas miarą przyswajalności sztucznego nawozu tego typu; warunki jej oznaczania ściśle są ustalone (metoda konwencjonalna analizy tomasyny). Postać fosforanu wapnia, nie rozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna zaś poza kwasem cytrynowym również w cytrynianie amonowym i rozcieńczonych kwasach szczawiowym i winowym, znajduje się w żużlach Thomasa i określona jest tam, jako krzemofosforan wapniowy. W innych rodzajach termicznych nawozów fosforowych jak np. w *Renania-fosfacie* składnik ten występuje, jako fosforan wapniowo-alkaliczny w mieszaninie z krzemianem wapnia[1]). Prace nad definitywnym ustaleniem budowy tych związków i warunków ich powstawania prowadzone są przez wielu badaczy[2]), przy zastosowaniu między innymi metod rentgenograficznych.

Nowe metody termiczne, nie stosujące dodatków alkalicznych, kładące natomiast nacisk na wysoką temperaturę procesu oraz działanie pary wodnej, tłumaczą wzrost rozpuszczalności fosforanu, powstawaniem rozpuszczalnej krystalograficznej postaci apatytu. Badania laboratoryjne, zachodzących tu procesów, prowadzą D. S. Reynolds, K. O. Jakob, L. F. Rader i inni. Rozważając teoretyczną podstawę wykonywanych przez siebie prac, cytowani autorzy twierdzą, że przyczyną niskiej cytrynianowej rozpuszczalności fosforytów jest obecność w nich substancji fosforowej w postaci trudno rozpuszczalnego połączenia z fluorem. W miarę usuwania fluoru z fosforytu, cytrynianowa rozpuszczalność wzrastała i dochodziła do powyżej 90% ogólnego P_2O_5, przy prawie całkowitym usunięciu F. Usuwanie fluoru przeprowadzano przez ogrzewanie odpowiednio rozdrobnionego fosforytu do 1400° i przepuszczanie nad nim pary wodnej. Tak wysoką rozpuszczalność fosforytów (stosowano wysoko procentowe fosforyty, przeważnie amerykańskie) uzyskano, ustalając dla badanego procesu szereg optymalnych warunków.

Techniczną produkcję nawozów fosforowych, opartą na metodach termicznych, rozpoczął Messerschmitt[3]) w fabryce Rhenania. Jako aparaturę stosował on piec obrotowy, w którym poddawał prażeniu fosforyty w mieszaninie z minerałami, zawierającymi K_2O; produktem był wysokowartościowy nawóz fosforowo-potasowy. Dalsze modyfikacje tych metod wynikły ze stosowania przy prażeniu mieszanin fysforytu z siarczanem potasu i węglem[4]), z gipsem[5]) lub z chlorkami metali alkalicznych[6]). Różne odmiany przytoczonych procesów ujęte zostały w liczne patenty[7]).

Z ważniejszych metod, ogłoszonych ostatnio, wymienić należy patent[8]) *Z. F. Z. A.* w Chorzowie i Mościach, według którego stapia się w piecu elektrycznym fosforyty w mieszaninie z sodą, krzemionką i solą kuchenną,

---

[1]) Ullmann. Enc. d. Techn. Chem. t. 4 str. 59.

[2]) M. A. Bredig, H. H. Franck, H. Füldner. Z. Elektrochem. **38**, 148, (1932); **39**, 959, (1933); —G. Trommel. Z physik. Chem. A. **158**, 422, (1932); — H. H. Franck, M. A. Bredig, R. Franck. Z anorg. allgem. Chem. **230** 1, (1936).

[3]) Ullman. Enc. Tech. Chem. t. 4, str. 58.

[4]) Pat. niem. 282461.

[5]) Kowalski. Pat. franc. 536605.

[6]) Pat. niem. 192591.

[7]) Ullmann. l. c. str. 60 i dalsze oraz Dr Oskar Kausch: *Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate.*

[8]) Pat. pol. 20048.

oraz patent *Ch. I. B*[9]). Metodę prażenia fosforytów w mieszaninie z krzemionką, w strumieniu pary wodnej, opatentowała firma Bayerische Stickstoff Werke[10]). Podobną metodę opatentowała również *Kali-Chemie*[11]).

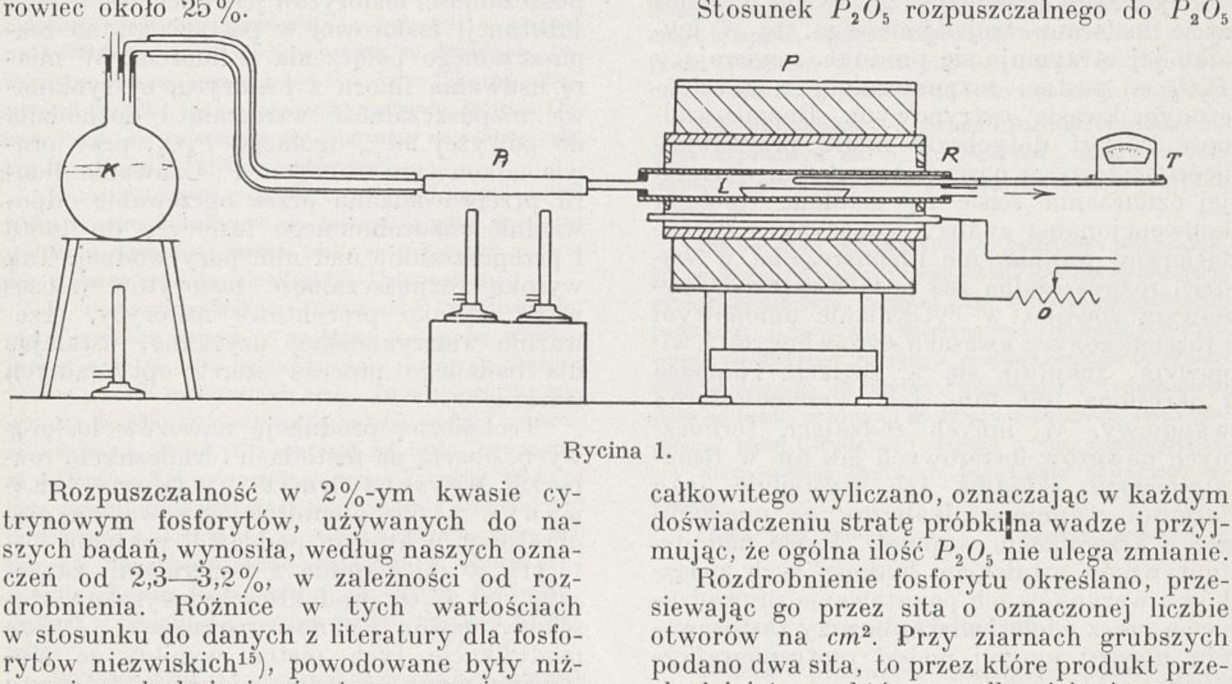
Fosforyty polskie jako uboższe, zanieczyszczone w dużym stopniu krzemionką i węglanem wapnia, nie są surowcem dogodnym do produkcji superfosfatu, mogą się natomiast nadawać w zupełności do przerobu na drodze termicznej[12]). W pracy niniejszej przeprowadzono laboratoryjne badania nad zastosowaniem termicznych metod do przeróbki fosforytów niezwiskich. Próbki fosforytów niezwiskich, z którymi pracowano, zawierały do 20,8% P_2O_5[13]); procentowość ta nie jest przeciętna dla tych fosforytów; naogół zawartości P_2O_5 są niższe, jednakowoż drogą mechanicznych procesów oczyszczania od jałowego spoiwa można według Prof. Tokarskiego[14]) otrzymać surowiec około 25%.

kwasie cytrynowym lub w cytrynianie amonowym, zależy od takich czynników, jak: 1. temperatura procesu, 2. rozdrobnienie fosforytu, 3. czas ogrzewania, 4. sposób studzenia, 5. ilość wprowadzanej pary wodnej, 6. wpływ dodatków do fosforytu, 7. grubość warstwy fosforytu poddawanej procesowi.

Wybranie optymalnych wyrunków procesu przy tej ilości zmiennych związane jest z koniecznością wykonania znacznej liczby doświadczeń, w których systematycznie zmianom podlegałyby wszystkie poszczególne czynniki dla uchwycenia optimum ich wpływu; według tej metodyki prowadzono doświadczenia w niniejszej pracy.

Efekt procesu poznawano z rozpuszczalności P_2O_5 w kwasie cytrynowym, którą oznaczano w ten sposób, że wysuszoną próbkę po zmieleniu i przesianiu przez sito o 1600 oczkach na cm^2, poddawano działaniu 2%-ego roztworu kwasu cytrynowego (konwencjonalna metoda analizy tomasyny).

Stosunek P_2O_5 rozpuszczalnego do P_2O_5



Rycina 1.

Rozpuszczalność w 2%-ym kwasie cytrynowym fosforytów, używanych do naszych badań, wynosiła, według naszych oznaczeń od 2,3—3,2%, w zależności od rozdrobnienia. Różnice w tych wartościach w stosunku do danych z literatury dla fosforytów niezwiskich[15]), powodowane były niższymi rozdrobnieniami, stosowanymi u nas.

Metodyka pracy.

Dane z literatury[16]) oraz wstępne nasze doświadczenia wykazały, że stopień przemiany P_2O_5 w postać rozpuszczalną w 2%-ym

[9]) Pat. pol. 2659.
[10]) Pat. ang. 418788.
[11]) Pat.. pol 22616.
[12]) A. Morawiecki. Sprawozdanie Komisji do badań nad złożami fosforytów krajowych przy Muzeum Przem. Roln. M. Kowalski. Wzbogacanie fosforytów.
[13]) Próbek użyczył nam p. Prof. M. Kowalski z Laboratorjum Muzeum Przemysłu i Techniki.
[14]) J. Tokarski. Zagadnienie fosforytów niezwiskich. Kosmos. Ser. A. 1931, str. 197.
[15]) W. Vorbrodt. Przemysł Chem. 11, 72, 1927. Z. Koehler. Przemysł Chem. 11, 619, 1927.
[16]) Ind. Eng. Chem. l. c.

całkowitego wyliczano, oznaczając w każdym doświadczeniu stratę próbki na wadze i przyjmując, że ogólna ilość P_2O_5 nie ulega zmianie.

Rozdrobnienie fosforytu określano, przesiewając go przez sita o oznaczonej liczbie otworów na cm^2. Przy ziarnach grubszych podano dwa sita, to przez które produkt przechodzi i to na którym całkowicie się zatrzymuje.

Część doświadczalna.

Doświadczenia przeprowadzono w aparaturze, składającej się z piecyka silitowego *P* (rycina 1), w którym umieszczona była rura *R* z *masy Pitagorasa*. Dopływ prądu do piecyka regulowano opornikiem *O*. Próbki fosforytu umieszczano w łódeczce platynowej *Ł*. Parę wodną, otrzymywaną w kolbie *K*, przeprowadzano przez metalowy przegrzewacz P_1 i wprowadzano do piecyka.

1. Wpływ temperatury.

Według przytoczonej metodyki pracy wpływ temperatury badano w ten sposób, że

utrzymując niezmienne pozostałe czynniki procesu przeprowadzano doświadczenia w kilku różnych temperaturach i otrzymane produkty poddawano analizie na zawartość P_2O_5, rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym. Doświadczenia te podaje tablica 1.

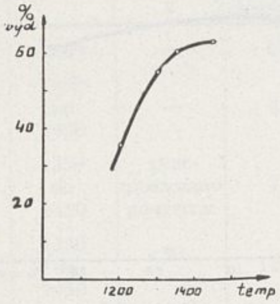
TABLICA 1

Fosforyt niezwiski bez dodatku. Rozdrobnienie 500 ÷ 900 otworów na *cm*². Ogrzewano przez 30 *min*, doprowadzano 60 g pary wodnej, studzono szybko.

Nr. dośw.	Temp. °C	P_2O_5 w produkcie	
		rozpuszcz. w kwasie cytrynow.	w stos. do P_2O_5 całkowitego
1	1200	8,8	35,7
2	1300	13,79	54,6
3	1350	15,07	60,8
4	1350 do 1450	15,45	63,0

Wpływ temperatury na wzrost rozpuszczalności P_2O_5 w kwasie cytrynowym przedstawia wykres na rycinie 2.

Jak widać z wykresu, zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w stosunku do P_2O_5 całkowitego (wydajność termicznego procesu) wzrasta wraz z temperaturą. Z kształtu krzywej



Rycina 2.

można wywnioskować, że podwyższenie temperatury ponad 1450° nie dałoby wzrostu rozpuszczalności; z tego też względu w temperaturach wyższych doświadczeń nie przeprowadzano.

Jako optymalną temperaturę doświadczenia ustalono na podstawie wykresu 1450°. Uzyskiwano ją, podnosząc stopniowo w czasie doświadczenia temperaturę od 1350°.

2. W p ł y w s z y b k o ś c i s t u d z e n i a.

Jak wykazały badania W o l t e r s a[17]) a później prace R e y n o l d s a[18]) i innych, nagłe ochłodzenie reakcyjnej mieszaniny powoduje podwyższenie wyniku procesu w porównaniu z produktem, otrzymywanym przy studzeniu stopniowym. Tłumaczone to jest nietrwałością rozpuszczalnej postaci $Ca_3(PO_4)_2$, która przy powolnym stygnięciu przechodzi z powrotem w postać nierozpuszczalną.

Zjawsko to stwierdzono w naszych doświadczeniach, które wykonano z mieszaniną fosforytu z $NaCl$.

Wyniki podane są w tablicy 2.

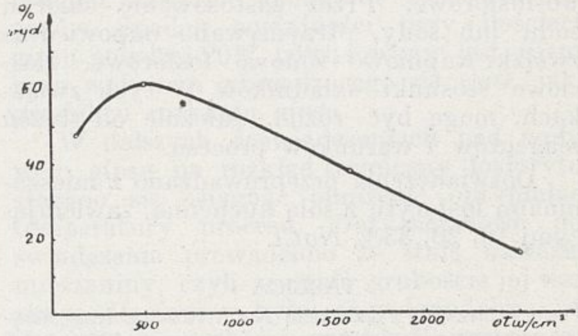
TABLICA 2

Fosforyt niezwiski z dodatkiem 33% *NaCl*. Rozdrobnienie 500÷600 otworów na *cm*². Ogrzewano przez 30 *min* w 1350 z 60 g pary wodnej.

Nr. dośw.	Sposób studzenia	P_2O_5 w produkcie	
		rozpuszcz. w kwasie cytrynow.	w stos. do P_2O_5 całkowitego
4-a	studzenie powolne	9,74	41,8
4-b	studzenie szybkie	16,1	64,4

3. W p ł y w r o z d r o b n i e n i a.

Według cytowanych już autorów[19]), wysokie rozdrobnienie fosforytów zmniejsza stopień przejścia P_2O_5 w formę rozpuszczalną. Celem ustalenia optymalnych warunków rozdrobnienia dla fosforytów niezwiskich wykonano doświadczenia prażenia próbek o różnych grubościach ziarn. Jak widać z wyników tych doświadczeń, przedstawionych w tablicy 3 i na wykresie w rycinie 3, korzystniejsze jest niższe rozdrobnienie (większa grubość ziaren). Zbytnie powiększanie jednak grubości ziaren powoduje zmniejszenie się powierzchni zetknięcia z parą wodną i wydajność nieco spada.



Rycina 3.

Ze względu na to, że przy mieleniu fosforytów otrzymuje się zawsze część w postaci mączki wysoko rozdrobnionej, przechodzącej przez sito o 1600 oczkach na cm^2, którą również należy w procesie zużytkować, przeto

17) U l l m a n l. c.
18) Ind. Eng. Chem. l. c.

19) D. S. R e y n o l d s, K. O. J a k o b i J. F. R a d e r.

wykonano doświadczenie, stosując tę mączkę jako dodatek do fosforytów o ziarnach grubszych.

TABLICA 3

Fosforyt niezwiski bez dodatku, ogrzewano przez 30 *min* w 1350÷1450° z 30 *g* pary wodnej; studzono szybko.

Nr. dośw.	Rozdrobnienie *otw/cm²*	P_2O_5 w produkcie	
		rozpuszcz. w kwasie cytrynow.	w stos. do P_2O_5 całkowitego
5	2500	3,8	15,1
6	1600	5,4	37,8
7	500—900	15,45	63,0
8	144—500	12,31	47,8
9	50% 1600, 50% 500 do 900	15,16	60,8

Jak wynika z doświadczenia 9 (tablica 3) dodatek tej mączki wpłynął nieznacznie na obniżenie wydajności.

Najlepszym wynikiem, uzyskanym przy stosowaniu optymalnych warunków temperatury, rozdrobnienia, ilości pary wodnej (doświadczenie 7, tablica 3), było przeprowadzenie P_2O_5 w formę rozpuszczalną w 63%-ach. Próby podwyższenia tego wyniku, wykonano na drodze mieszania fosforytu z dodatkami takimi, jak sól kuchenna, gips i węgiel.

4. Wpływ dodatku *NaCl*.

Prażenie fosforytów z chlorkami alkalii, przeprowadzał technicznie Solvay[20]) i otrzymywał, jako produkty, nawozy potasowo-fosforowe. Przez zastosowanie chlorku sodu lub sody, otrzymywano odpowiednie związki wapniowo-sodowo-fosforowe. Ilościowe stosunki składników w tych związkach, mogą być różne, zależnie od stężeń reagentów i warunków procesu.

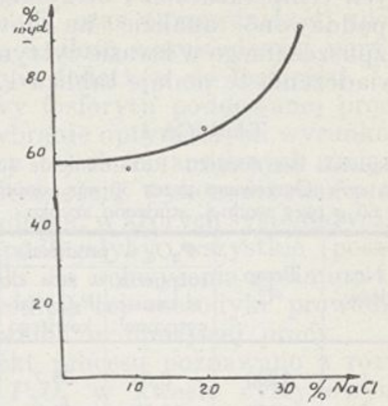
Doświadczenia przeprowadzano z mieszaninami fosforytu z solą kuchenną, zawierającymi 10, 20, 33% *NaCl*.

TABLICA 4

Fosforyt niezwiski z dodatkiem *NaCl*. Rozdrobnienie 500÷900 otworów na *cm²*. Ogrzewano 30 *min* w 1350÷1450° z 60 *g* pary wodnej: studzono szybko.

Nr. dośw.	% dodatku *NaCl*	P_2O_5 w produkcie	
		rozpuszcz. w kwasie cytrynow.	w stos. do P_2O_5 całkowitego
10	10	13,8	55,1
11	20	16,8	65,1
12	33	23,0	92,0

Jak widać z wyników, które podaje tablica 4 i wykres na rycinie 4, w miarę wzrostu ilości *NaCl* wzrasta rozpuszczalność P_2O_5. Silny wzrost rozpuszczalności zacho-

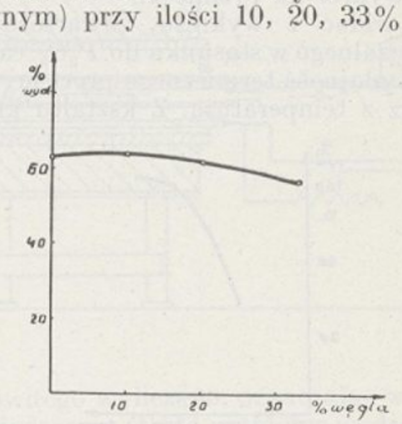


Rycina 4.

dzi jednak dopiero przy ilościach *NaCl* powyżej 20%.

5. Wpływ dodatku węgla.

Wykonano szereg doświadczeń w których stosowano mieszanie fosforytu z węglem (drzewnym) przy ilości 10, 20, 33% węgla.



Rycina 5.

Jak widać na tablicy 5 i wykresie na rycinie 5 dodatek węgla nie daje podwyższenia wydajności.

TABLICA 5

Fosforyt niezwiski z dodatkiem węgla. Rozdrobnienie 500÷900 otworów na *cm²*. Ogrzewano 30 *min* w 1350÷1460° z 30 *g* pary wodnej; studzono szybko.

Nr. dośw.	% dodatku węgla	P_2O_5 w produkcie	
		rozpuszcz. w kwasie cytrynow.	w stos. do P_2O_5 całkowitego
13a	10	16,6	64,0
13b	20	16,3	61,9
13c	30	14,5	56,6

6. Wpływ dodatku gipsu.

Przy prażeniu fosforytów w mieszaninie z solą kuchenną napotyka się na niedogod-

[20]) Pat. niem. 192591.

ności, mogące w znacznej mierze utrudnić przeprowadzenie techniczne tej metody. Wywiązujące się podczas reakcji gazy *HF* i *HCl* tworzą atmosferę silnie korodującą aparaturę do tego stopnia, że rurka kwarcowa, służąca za ochronę termopary, była nagryzana już po jednym doświadczeniu; po kilku doświadczeniach silnej korozji ulegała też łódeczka platynowa. Biorąc pod uwagę tę niedogodność procesu, jak i cenę chlorku sodowego, usiłowano znaleźć substancję, mogącą zastąpić korzystne działnie *NaCl* bez jego wpływów ujemnych. W tym celu badano możliwości przeprowadzenia procesu przy zastosowaniu różnych ilości gipsu i węgla.

Zgłoszenie przez *Kali-Chemie* patentu zastrzegającego przy termicznej przeróbce fosforytów stosowanie pary wodnej w obecności krzemionki, skłoniły nas do przeprowadzenia doświadczeń z gipsem z wyeliminowaniem pary wodnej, z zastąpieniem jej strumieniem powietrza.

Wyniki tych doświadczeń zestawione są w tablicy 6.

TABLICA 6

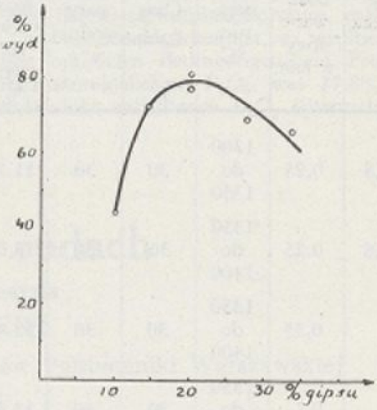
Fosforyt niezwiski z dodatkiem gipsu. Rozdrobnienie 500÷900 otworów na cm^2. Ogrzewano 30 *min*; studzono szybko.

Nr. dośw.	% dodatku gipsu	Temperatura	Ilość pary wodnej g	P_2O_5 w produkcie rozpuszcz. w kwasie cytrynow.	P_2O_5 w produkcie w stos. do P_2O_5 całkowitego
13	33	1380	—	6,54	37,1
14	33	1350 do 1450	—	9,74	50,3
15	20	1350 do 1450	przepuszczano powietrze	7,84	34,6
16	33	1350 do 1450	30	12,75	66,2
17	20	1350 do 1450	30	18,81	81,4
17-a	20	1350 do 1450	30	17,88	77,0
17-b	20	1350 do 1450	60	18,55	80,2
18	14,8	1350 do 1450	30	17,09	72,7
19	9	1350 do 1450	30	11,28	44,6
20	25	1350 do 1450	30	14,15	68,0

Dane liczbowe w tablicy 6 (doświadczenia 13, 14, 15) wykazują, że dodatek gipsu wpływa korzystnie na zwiększenie rozpuszczalności P_2O_5, jednakowoż woda krystalizacyjna, zawarta w gipsie, nie może całkowicie zastąpić działania pary wodnej wprowadzanej z zewnątrz.

W dalszych doświadczeniach z gipsem do prowadzano parę parę wodną z zewnątrz, jednak w ilościach mniejszych, niż to ustalono na początku pracy; uzasadniało to doświadczenie 17b, które—wykonane przy ilości pary wodnej 60 *g* na 30*min.* nie wykazało odpowiedniej różnicy w produkcie w porównaniu z doświadczeniem 17 i 17a.

Niewątpliwy wpływ gipsu na wydajność procesu, uwidoczniony na wykresie na rycinie 6, tłumaczyć można jego działaniem kon-



Rycina 6.

taktowym w sensie rozwijania powierzchni zetknięcia się pary wodnej z fosforytem. Rozwinięcie powierzchni zachodzi skutkiem wydzielania się z gipsu najpierw wody, a następnie SO_2 i częściowo SO_3. Możliwe jest również działanie chemiczne tych ostatnich gazów. Spadek wydajności przy ilościach gipsu powyżej 20% powodowany jest ujemnym wpływem gromadzącego się *CaO*, jako produktu rozkładu gipsu.

W dalszych doświadczeniach nad wpływem gipsu na rozkład termiczny fosforytu, starano się osiągnąć obniżenie optymalnej temperatury procesu. Dotychczasowe doświadczenia prowadzono ze stałą naważką mieszaniny, czyli ze stałą grubością jej warstwy. Ponieważ było prawdopodobne, że zmniejszenie grubości warstwy[21]) wywrze korzystny wpływ na wydajność, wykonano w tym kierunku szereg doświadczeń.

W doświadczeniach tych trudno było dokładnie zmierzyć grubości warstwy; wyliczano ją przeto z naważki substancji, znając powierzchnię łódeczki i średni ciężar właściwy zawartości[22]). W wypadku małych na-

[21]) Wpływ grubości warstwy studiowali cytowani już autorzy L. F. Rader, D. S. Reynolds i K. O. Jakob (Ind. Eng. Chem. **27**, 87 i **28** 678) i skonstatowali korzystny wpływ jej zmniejszenia.

[22]) Za średni ciężar właściwy mieszaniny przyjęto średnią arytmetyczną teoretycznych ciężarów właściwych składników.

ważek (0,8—1 *g*), doświadczenie powtarzano kilkakrotnie, celem uzyskania odpowiedniej ilości (1,5 *g*) produktu do analizy.

Wykonano szereg doświadczeń, stosując temperaturę procesu 1300° do 1350° i naważkę 0,8 *g* (około 0,25 *mm* grubość warstwy). Jak widać z wyniku (tablica 7, doświadczenie 21) uzyskano wydajność niską.

TABLICA 7

Skład mieszaniny: fosforyt niezwiski (20,8% P_2O_5) oraz 20% gipsu

Nr. dośw.	Naważka g	Grubość warstwy w *mm*	Temperatura °C	Czas w *min*	Ilość pary wodnej w g	P_2O_5 w produkcie rozp. w kwasie cytr. %	P_2O_5 w produkcie w stos. do P_2O_5 całk. %
21[24])	0,8	0,25	1300 do 1350	30	30	11,75	51,1
22	0,8	0,25	1350 do 1400	30	30	13,0	56,8
23	1	0,35	1350 do 1400	30	30	13,45	58,5
24	2	0,7	1350 do 1400	30	30	13,91	60,5
25	2	0,7	1400	30	30	17,88	77,8
26	2,5	0,85	1400	30	30	14,85	66,8
27	3	1	1400	30	30	14,06	61,08
28	2	0,7	1400	24	30	17,85	77,6
29	2	0,7	1400	10	10	11,11	48,3

W następnych doświadczeniach utrzymywano temperaturę w granicach od 1350° na początku procesu do 1400° przy końcu. Dla tego przedziału temperatur wykonano doświadczenia z ilościami 0,8 *g* ,1 *g* i 2 *g* mieszaniny, co odpowiada ok. 0,5 *mm*, 0,35 mm i 0,7 *mm* grubość warstwy. Jak widać z załączonej tablicy 7 (doświadczenia 22, 23 i 24) warstwa odpowiadająca naważce 2 *g* (ok. 0,7 *mm*) okazała się najkorzystniejsza. Temperatura procesu jednak była zbyt niska i nie osiągnięto skutkiem tego odpowiedniej wydajności.

Wzrost wydajności starano się uzyskać przez utrzymywanie przez cały czas procesu temperatury 1400°, przy czym zmieniano jak wyżej grubość warstwy. Jak widać z doświadczenia 25 (tablica 7), uzyskano w tych warunkach produkt o rozpuszczalności w kwasie cytrynowym, dorównującej wynikom otrzymanym w temperaturze wyższej [23]). Odpowiadająca temu wynikowi grubość warstwy wynosi ok. 0,7 *mm* przy 2 *g* naważki. Doświadczenia 26 i 27 dowodzą, że zwiększenie grubości warstwy powoduje spadek wydajności.

Doświadczenie 28, w którym zmniejszono odpowiednio czas do 24′ nie dało obniżenia wydajności; wynik ten wskazuje na związek czasu reakcji z ilością substancji w łódce; skrócenie czasu reakcji do 10′ dla naważki 2*g* (doświadczenie 29) dało obniżenie wydajności. Dalszych badań tych zależności nie przeprowadzano, gdyż w pracy półtechnicznej, wobec odmiennych warunków procesu w piecu obrotowym, zależności te mogą się zmienić i koniecznym będzie powtórzenie ich ustalania.

Chemiczny skład produktu termicznej przeróbki fosforytu z gipsem przedstawia się następująco:

P_2O_5 całkowity	22,21%
P_2O_5 rozp. w kw. cytr.	17,88%
CaO	57,13%

poza tym drobne ilości SO_4, CO_2, Fe, Al.

Analiza gazów odlotowych wykazała znaczne ilości SO_2 i CO_2, poza tym SO_3 oraz HF i F. Te ostatnie składniki mogą powodować w aparaturze technicznej korozję wyłożenia piecowego; wykonano przeto badania tej korozji na szereg ognio- i kwasotrwałych materiałów i uzyskano dane, pozwalające na ocenę i wybór materiału najodpowiedniejszego.

Wyniki pracy wskazują, że fosforyty niezwiskie dadzą się przerobić na drodze termicznej na produkt o dużej ilości przyswajalnego P_2O_5; dokładną jednak charakterystykę tego produktu, jako nawozu sztucznego można będzie ustalić po przygotowaniu większych jego ilości w pracy na skalę półtechniczną.

Jak wspomniano, doświadczenia prowadzone były na surowcu o 20% P_2O_5. Przeróbka termiczna surowca bogatszego dałaby wyniki odpowiednio lepsze. Przeciętny fosforyt z Niezwisk jest jednak nawet uboższy, wobec czego możność bezpośredniego zastosowania go jest bardzo ograniczona. Tymczasem wielkie znaczenie krajowego przemysłu związków fosforowych, mogącego się rozwinąć na tak licznie i obficie występujących u nas fosforytach, jako zagadnienie pilne i wielkiej wagi, stawia opracowanie taniej metody ich wzbogacenia do takiej procentowości kwasu fosforowego, by można było naszym surowcem, choć częściowo zastąpić importowany fosforyt zagraniczny. Zagadnienie to będzie przedmiotem dalszej częsci niniejszej pracy.

[23]) Tablica 6 doświadczenie 17 i dalsze.

[24]) dośw. 21, 22, 23 obejmują serię doświadczeń, wykonanych w tych samych warunkach.

Streszczenie.

Wykonano szereg laboratoryjnych doświadczeń nad termiczną przeróbką fosforytów niezwiskich i oznaczono wpływ na wydajność procesu następujących czynników: 1. temperatury, 2. rozdrobnienia, 3. dodatków substancji takich, jak sól kuchenna[24]), gips[24]) i węgiel, 4. sposobu studzenia. 5. grubości warstwy prażonego materiału.

Doświadczenia z mieszaniną fosforytu z $NaCl$ przy utrzymaniu optymalnych czynników procesu, dały produkt, zawierający 23% P_2O_5 rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym czyli 92% całkowitej zawartości P_2O_5.

Stosowanie gipsu jako dodatku dało w tych optymalnych warunkach procesu produkt, zawierający 17,88% P_2O_5 rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym, co stanowi 77,8% całkowitej zawartości P_2O_5.

[24]) Zgłoszono do ochrony patentowej wspólnie ze Z. F. Z. A. w Chorzowie i Mościcach.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Thermische Verarbeitung der Phosphate von Niezwiska.

Es wurden etliche Versuchsreihen zu obigem Thema durchgeführt und es wurde im einzelnen der Einfluss auf die Ergiebigkeit des Prozesses festgestellt, welchen die folgenden Faktoren ausüben: 1) Temperatur, 2) Feinheitsgrad, 3) Menge und Art von Zusätzen wie Kochsalz, Gips oder Kohle, 4) Art der Abkühlung 5) Dicke der Materialschicht beim Brennen.

Bei den Versuchen mit einer Mischung des Phosphats mit *NaCl* wurde beim Einhalten der optimalen Bedingungen ein Produkt erhalten, welches 23% zitronensäurelösliches P_2O_5, also 92% der Gesammtphosphorsäure, enthält.

Wurde Gips als Zuschlag benutzt, so resultierte, unter den nämlichen optimalen Bedingungen, ein Produkt mit 17,88% zitronensäurelöslichem P_2O_5, was 77,8% der gesammten im Produkt enthaltenen P_2O_5 entspricht.

Oznaczanie żelaza w rudach

Le dosage du fer dans les minerais

Doc. Dr Karol DREWSKI

Zakład Technologii Ogólnej Organicznej i Węglowodanów Politechniki Warszawskiej

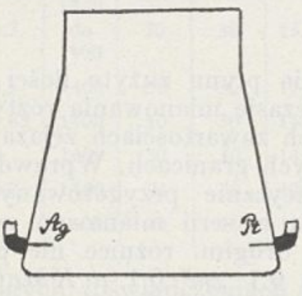
Nadeszło 7 listopada 1936

Dokładne oznaczenie żelaza w rudach ma duże znaczenie dla stron sprzedającej i kupującej. Na tym tle często powstają rozbieżności: zawartość żelaza podawana przez jedną stronę różni się od zawartości oznaczonej przez stronę drugą. Niekiedy różnice te są tak duże, (do 1%), że zachodzi konieczność wykonania analizy rozjemczej. Jak często powstają podobne sporne kwestie, świadczyć może duża ilość zleceń na analizy rozjemcze rud żelaznych, przesyłanych od nas zagranicę, zwłaszcza do znanego laboratorium Freseniusa w Wiesbadenie. Jedną z głównych przyczyn wspomnianych rozbieżności wyników otrzymywanych przez różne laboratoria należy upatrywać w samym sposobie oznaczania żelaza w rudach, stosowanym przez pracownie analityczne. Ogólnie przyjęty jest sposób Margueritte'a, zmieniony przez Reinhardta, a polegający na mianowaniu nadmanganianem, soli żelazawej wobec $MnSO_4$ i H_3PO_4 w roztworze zawierającym kwas solny. Pomimo jednak, że dodatek $MnSO_4$ hamuje szybkość utleniania kwasu solnego, całkowicie jednak reakcji tej nie zapobiega. Również i wytworzony w mianowanym płynie osad kalomelu może do pewnego stopnia podlegać utlenianiu w czasie mianowania nadmanganianem. W zależności zatem od stężenia kwasu solnego, ilości kalomelu a także w dużym stopniu od szybkości mianowania i mieszania płynu zużyte ilości nadmanganianu w czasie mianowania roztworów o jednakowych zawartościach żelaza wahają się w znacznych granicach. Wprawdzie dla szeregu identycznie przygotowanych roztworów żelaza w serii mianowań, wykonanych jedno po drugim, różnice nie przekraczają zazwyczaj 0,1 cm^3 0,1 n $KMnO_4$, co przy stosowanych do analizy odważkach rudy odpowiada 0,1% bezwzględnych żelaza, jednak dla różnych gatunków rud warunki mianowania nie są identyczne i otrzymywane wyniki mogą w znacznie większym stopniu odbiegać od rzeczywistych zawartości żelaza w analizowanych rudach. Dlatego też nawet nastawianie w podobnych warunkach miana nadmanganianu na tlenku żelazowym nie usuwa jeszcze przyczyn błędów tym bardziej, że sprawdzanie miana nadmanganianu odbywa się nie zawsze w identycznych warunkach jak podczas oznaczania żelaza w badanej rudzie.

Trudność otrzymania zupełnie zgodnych wyników przy oznaczaniu żelaza sposobem Margueritte'a leży zatem w zbytniej wrażliwości nadmanganianu wobec roztworów, zawierających kwas solny a także zawiesinę kalomelu. O wiele pewniejszy i stalszy jest roztwór dwuchromianu potasowego, który w zwykłej temperaturze nie reaguje w sposób widoczny nawet z dość stężonymi roztworami kwasu solnego, natomiast zwłaszcza

w mocno kwaśnych roztworach szybko utlenia żelazo dwuwartościowe. Dlatego też stosuje się z powodzeniem dwuchromian zamiast nadmanganianu do mianowania w roztworach soli żelazawej. Koniec mianowania dwuchromianem najdokładniej daje się określić, gdy mianowanie wykonać metodą potencjometryczą, stosując jako elektrodę wskaźnikową gładki drucik platynowy.

Pierwszy Hildebrand[1]) oznaczał żelao przez mianowanie potencjometryczne dwuchromianem, a następnie wielu innych autorów stwierdziło, że mianowanie takie daje się wykonać z dużą dokładnością nawet wobec kwasu solnego. W przypadku tym najlepiej mianować w roztworach, zawierających kwas solny w stężeniach od 0,5 do 3,5 *n*. Jeżeli nawet tak duże stężenia HCl nie wpływają na wyniki mianowania żelaza dwuchromianem a potencjometrycznie mianowanie takie daje się wykonać z bardzo dużą dokładnością, można się przeto spodziewać, że oznaczanie żelaza w rudach przez mianowanie potencjometryczne dwuchromianem da o wiele dokładniejsze i pewniejsze rezultaty niż sposób Margueritte'a.



Rycina 1.

Przede wszystkim starałem się sprawdzić, czy większe stężenia HCl rzeczywiście są bez znaczenia dla wyników mianowania żelaza dwuchromianem oraz jaki wpływ na otrzymane wyniki wywierają zmienne ilości sublimatu i zawiesiny kalomelu w mianowanym roztworze.

W tym celu mianowałem potencjometrycznie 0,1-normalnym $K_2Cr_2O_7$ szereg roztworów siarczanu żelazawego wobec czystego kwasu siarkowego a także wobec zmiennych ilości kwasu solnego i zawiesiny kalomelu, wytworzonego przez dodawanie do roztworu różnych ilości chlorku cynawego i sublimatu. Samo mianowanie wykonałem w kolbie Erlenmeyra na 300 cm^3 z szeroką szyjką. Z boku kolby niedaleko dna wtopione były dwa druciki platynowy i srebrny (rycina 1).

[1]) Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. **35**, 847, (1913).

W czasie mianowania roztwór mieszano szklanym mieszadełkiem, poruszanym motorkiem elektrycznym, oraz przepuszczano nad płynem stały strumień dwutlenku węglowego. Wtopiony drucik platynowy służył za elektrodę wskaźnikową; drucik srebrny zastosowano jako elektrodę porównawczą, gdyż potencjał jego wobec dużego stężenia HCl w roztworze ulega małym zmianom w czasie mianowania. Podobna elektroda chlorosrebrowa jest jako elektroda porównawcza bardziej praktyczna od elektrody kalomelowej. Zmiany potencjału w czasie mianowania odczytywano na potencjometrze firmy *Cambridge* z dokładnością do 0,1 *mv*. Mianowane roztwory rozcieńczano do 100 cm^3 wygotowaną wodą studzoną w strumieniu CO_2.

Poniżej podane są wyniki mianowania jednakowych ilości siarczanu żelazawego z dodatkiem w I mianowaniu 5 cm^3 H_2SO_4, w II—15 cm^3 HCl, w III—15 cm^3 HCl oraz 0,2 cm^3 $SnCl_2$ i 10 cm^3 nasyconego $HgCl_2$ wreszcie w IV—15 cm^3 HCl oraz 2 cm^3 $SnCl_2$ i 10 cm^3 $HgCl_2$. W czasie ostatniego mianowania strącony w roztworze osad był szary.

Nr. kolejnych mianowań	I[2])	II	III	IV
cm^3 0,1 *n* $K_2C_2O_7$	24,40	24,35	24,35	24,40

Zgodność otrzymanych rezultatów świadczy, że omawiane wyżej czynniki (HCl, Hg_2Cl_2) nie wywierają wpływu na wyniki mianowań. Jednocześnie stwierdziłem, że wskazania potencjometru można odczytywać natychmiast po dodaniu odczynnika z biurety o ile roztwór mianowany jest mocno kwaśny i mieszanie jest dość energiczne. Przepuszczanie dwutlenku węglowego nad roztworem okazało się zbędnem, jeżeli mianowanie zwłaszcza na początku odbywa się szybko (2 do 3 *min*). Szybkie wykonywanie mianowania umożliwia fakt, że odpowiadający końcowi mianowania skok potencjału zachodzi przy wskazaniach potencjometru około 600 *mv*, przeto początkowo można mianować szybko nie odczytując poziomu płynu w biurecie prawie do 500 *mv* i dopiero dalej mianujemy wolniej, kończąc mianowanie przez dodawanie dwuchromianu kroplami.

Po tych wstępnych badaniach przystąpiono do oznaczania żelaza w warunkach, z jakimi mamy do czynienia przy analizie rud, przy czym w celu porównania metod oznaczono żelazo również przez mianowanie nadmanganianem. Dokładnie przygotowany ściśle 0,1 *n* roztwór $K_2Cr_2O_7$ oraz roztwór $KMnO_4$ nastawiono na najczystszym tlenku żelazowym, przygotowanym według Brandta. Odważono szereg próbek lekko wyprażone-

[2]) W mianowaniu tym porównawczą elektrodą była elektroda kalomelowa.

go tlenku po 0,2974 *g* każdą i po rozpuszczeniu w 15 cm^3 stężonego HCl zredukowano chlorkiem cynawym, rozcieńczono do 90 cm^3 i dodano do tak przygotowanych roztworów przed samym mianowaniem po 10 cm^3 nasyconego roztworu sublimatu. Czas mianowania każdej próbki dwuchromianem wynosił od 2 do 3 *min*. Poniżej podajemy przebieg mianowania potencjometrycznego trzech próbek tlenku żelazowego:

Próbki	1	2	3
cm^3 $K_2Cr_2O_7$	potencjały w *mv*		
0,00	160,0	130,0	145,0
36,00	490,5	488,1	490,0
36,50	504,6	501,8	503,5
36,80	515,5	513,0	515,0
36,90	522,9	520,3	522,1
37,00	533,6	531,0	533,2
37,10	551,0	548,7	550,6
37,15	566,0	563,5	565,5
37,20	**618,2**	**616,0**	**617,8**
37,25	643,0	641,6	642,6

Skok potencjału a więc i koniec mianowania dla wszystkich próbek otrzymano po dodaniu ściśle jednakowych ilości dwuchromianu, a mianowicie 37,20 cm^3. Obliczone z tych danych miano dwuchromianu wynosi 1,0013.

Na odmianowanie identycznych próbek tlenku żelazowego sposobem Margueritte'a zużyto 37,10, 37,05 i 37,05 cm^3 nadmanganianu. Wobec tego obliczone miano wynosi 1,0047.

W ten sposób nastawionymi płynami oznaczono zawartość żelaza w dwóch próbkach rudy, przyczem dla każdej rudy wykonano po trzy mianowania potencjometryczne i sposobem Margueritte'a. Poniżej podane są otrzymane wyniki w procentach żelaza.

rudy	I			II		
Nr. kolejn. ozn.	1	2	3	1	2	3
mian. $K_2Cr_2O_7$	47,22	47,25	47,20	40,36	40,32	40,35
mian. $KMnO_4$	47,70	47,43	47,55	40,64	40,80	40,52

Otrzymane wyniki świadczą, że potencjometryczne mianowanie dwuchromianem daje o wiele mniejsze rozbieżności przy oznaczaniu żelaza niż mianowanie nadmanganianem. Pozatem potencjometryczna metoda obniża nieco koszty mianowania, gdyż nie wymaga dodawania do roztworu mieszaniny manganawej.

Muszę zaznaczyć, że już od dwóch lat żelazo w rudach oznaczam równolegle obiema metodami i zawsze najbardziej zgodne między sobą są wyniki otrzymane drogą potencjometrycznego mianowania dwuchromianem

W dalszym ciągu próbowałem mianować żelazo bezpośrednio po zredukowaniu go chlorkiem cynawym bez usuwania tego ostatniego nadmiarem sublimatu. Spodziewałem się, że moment odmianowania chlorku cynawego a więc początek mianowania żelaza da się również dokładnie określić przez skok potencjału, podobnie jak koniec mianowania żelaza. Poniżej zamieszczona tablica podaje przebieg mianowania roztworu, otrzymanego przez rozpuszczenie 0,2254 *g* tlenku żelazowego w 15 cm^3 HCl i następne rozcieńczenie do 100 cm^3 po uprzednim zredukowaniu dużym nadmiarem chlorku cynawego. W ostatniej kolumnie podane są stosunki zmiany potencjału do ilości dodanego dwuchromianu, dające pojęcie o wielkości skoku potencjału.

$K_2Cr_2O_7$ cm^3	potencjały *mv*	stosunki	
0,00	142,0		
11,00	210,8	6,2	
11,50	253,1	84,6	
11,60	268,2	151,0	
11,70	**289,0**	**208,0**	maksymum I
11,80	307,4	184,0	
11,90	325,0	176,0	
40,00	572,1	—	
40,05	**625,0**	**1058,0**	maksymum II
40,10	650,0	500,0	

Pierwszy skok potencjału nie jest zbyt ostry a zatem dokładne określenie momentu odmianowania chlorku cynawego w takich warunkach jest problematyczne. Należy zwrócić uwagę na fakt, że wielkość omawianego skoku potencjału w dużym stopniu zależy od kwasowości roztworu: dla roztworów mocno kwaśnych skok ten jest ostrzejszy, dla słabo kwaśnych bardziej niewyraźny, co wywołane jest prawdopodobnie zbyt powolnym ustalaniem się równowagi.

O wiele ostrzej przebiega mianowanie roztworów chlorku cynawego i soli żelazawej na ciepło w temperaturze około 40÷50°. Przebieg podobnego mianowania przedstawiony jest w następującej tablicy. Mianowany roztwór przygotowano jak przy poprzednim mianowaniu, rozpuszczając 0,1630 *g* tlenku żelazowego.

$K_2Cr_2O_7$ cm^3	potencjały *mv*	stosunki	
0,00	140,0		
11,10	239,0	9,0	
11,30	270,6	158,0	
11,35	283,3	254,0	
11,40	298,0	294,0	
11,45	**316,6**	**372,0**	maksymum I
11,50	330,5	282,0	
31,00	530,4		
31,50	559,0	57,2	
31,60	573,5	145,0	
31,65	584,0	210,0	
31,70	606,0	440,0	
31,75	**676,0**	**1400,0**	maksymum II
31,80	696,8	416,0	

Na odmianowanie zatem żelaza zużyto 20,30 cm^3 dwuchromianu zamiast wypadających z obliczenia 20,40 cm^3. W szeregu następnych mianowań okazało się, że w warunkach tych błąd nie przekracza 0,1 cm^3 0,1 *n* $K_2Cr_2O_7$.

Samo wykonanie podobnego mianowania jest dość proste, gdyż roztwór podgrzany uprzednio do 50° mianujemy bez dalszego ogrzewania, tak, że po odmianowaniu chlorku cynawego temperatura wynosi około 40°.

Reasumując podane w pracy niniejszej wyniki oznaczania żelaza w rudach, możemy wyciągnąć następujące wnioski. Przedewszystkim z rozpatrzonych sposobów najdokładniejszy i najpewniejszy jest sposób potencjometrycznego oznaczania żelaza dwuchromianem po usunięciu sublimatem nadmiaru chlorku cynawego. Potencjometryczne mianowanie roztworu soli żelazawej bez uprzedniego dodania sublimatu daje nieco mniej dokładne wyniki choć co do dokładności nie ustępuje sposobowi Margueritte'a Potencjometryczny sposób obniża nieco koszty oznaczania, gdyż czyni zbędnym dodawanie mieszaniny manganawej a przy mniej dokładnym mianowaniu nawet sublimatu. Poza tym samo wykonanie mianowania potencjometrycznego jest bardzo proste i w zupełności nadaje się do zautomatyzowania przy użyciu najprostszego potencjometru lampowego. Zamiast dwuchromianu można stosować siarczan cerowy, jest on jednak droższy, a przyrządzanie roztworu mianowanego z technicznego tlenku ceru dość uciążliwe. Znamy jeszcze inne sposoby potencjometrycznego oznaczania żelaza, w których mianuje się bezpośrednio sól żelazową chlorkiem cynawym lub chlorkiem trójwartościowego tytanu. Podobne oznaczenia są jednak kłopotliwe, gdyż wymagają mianowania w atmosferze pozbawionej tlenu. Pozatem roztwory chlorku cynawego i tytanu są bardzo nietrwałe (łatwo się utleniają) co wymaga częstego sprawdzania ich miana.

Streszczenie

Porównano wyniki potencjometrycznego oznaczania żelaza w rudach dwuchromianem oraz oznaczania go sposobem Margueritte'a. Stwierdzono, że pewniejsze wyniki daje sposób potencjometrycznego mianowania.

ZUSAMMENFASSUNG

Bestimmung des Eisens in Erzen.

Es wurde Eisen in Erzen nach Margueritte und potentiometrisch, durch titrieren mit Kaliumbichromat, bestimmt. Die Ergebnisse werden verglichen, und es wird festgestellt, dass das potentiometrische Verfahren die sichereren Resultate ergibt.

Metoda badań przyśpieszonego starzenia się tkanin przegumowanych

Méthode d'étude du vieillissement accéléré des tissus caoutchoutés

Inż. Zygmunt KARPIŃSKI

Laboratorium Chemiczne Wytwórni Balonów i Spadochronów

Nadeszło 7 listopada 1936

Zagadnienie to jest bardzo ważne, jednak zbyt mało zbadane, aby można z niego wyciągnąć dla praktyki odpowiednie wnioski. Istnieją różne metody traktujące ten przedmiot badań i dążące do jednego celu, mianowicie do możności określenia czasu użytkowania gotowego produktu gumowego, lecz jak do tej pory wyniki wszystkich tych metod są niezadowalające.

Surowy kauczuk ulega z biegiem czasu różnym zmianom, zależnie od warunków w jakich się znajduje. Staje się on np. lepki i miękki i po pewnym okresie czasu może się nawet zamienić w gęstą smołę. Może się również zamienić w chrupką, łamliwą masę i wreszcie zetrzeć się na proszek.

Są to wszystko przemiany jakie towarzyszą przeważnie stanom koloidalnym, a do takich substancji zaliczamy i kauczuk. Koloidy stoją na granicy pomiędzy systemami molekularnymi i grubymi cząstkami dyspersyj, stąd też zmiany zachodzące w nich mogą iść dwiema drogami: albo przybliżają się z biegiem czasu do chemicznych cząsteczek i, jak widzimy na przykładzie kauczuku, zamieniają się one na smolistą i lepką masę, albo dążą w zmianie swej do grubszych cząsteczek dyspersyj i obserwujemy polimeryzację prowadzącą do powstawania coraz to twardszej i chrupkiej masy.

W obu przypadkach mówimy o starzeniu się kauczuku i w zależności od domieszek wymienione wyżej przemiany zachodzą bardziej lub mniej gwałtownie. Na starzenie się duży wpływ ma stopień wulkanizacji, skład mieszanki kauczukowej, obróbka jej przy wyrobie danego artykułu itp., podobne czynniki. To też w kauczuku wulkanizowanym obserwujemy przeważnie inną przemianę; po pewnym, stosunkowo nawet dość długim czasie, wytrzymałość jego znacznie się zmniejsza, guma staje się łamliwa i na powierzchni swej pęka w różnych miejscach.

Ważnem staje się zagadnienie określenia czasu po jakim przemiany te następują, a więc orzeczenie jak długo dany produkt

będzie mógł być stosowany w praktyce. Dlatego też metody badań przyśpieszonego starzenia się mają na celu wypracowanie takiego sposobu, aby w krótkim czasie wywołać sztucznie takie zmiany jakie zachodzą w gumie pod wpływem czynników atmosferycznych, związać jedne wyniki z drugimi i wyprowadzić tą drogą określenie trwałości wyrobów przemysłowych.

Zły wpływ na gumę wywiera światło, ciepło i tlen jako czynna część składowa atmosfery. W metodach badań za pomocą przyśpieszonego starzenia usiłujemy więc uwzględnić te trzy działające ujemnie czynniki.

Bardzo łatwą metodę wprowadziło amerykańskie biuro standartów, gdzie wyroby z gumy poddawane są ogrzewaniu w termostacie i w atmosferze powietrza. Temperatura wynosi 70°. Przyjęto uważać, że przetrzymywanie gumy w tych warunkach w ciągu 24 godzin równa się starzeniu naturalnemu jakie obserwujemy po pół roku. Ten stosunek starzenia się przyśpieszonego do naturalnego nie był oparty na doświadczeniach, a przeto został wyprowadzony zupełnie dowolnie i dlatego nie odpowiada istotnemu stanowi rzeczy.

Ze względu na wygodę takiego badania, metoda znalazła dość szerokie zastosowanie. Oprócz dowolności w wybraniu tej, a nie innej temperatury, brak tu uwzględnienia jeszcze jednego czynnika, mianowicie światła. To też inne metody poszły dalej.

Aby działanie tlenu atmosferycznego było silniejsze, przepuszcza się powietrze pod ciśnieniem przez nagrzaną przestrzeń z produktami gumowymi i oświetla promieniami ultrafioletowymi. Ponieważ przy działaniu promieni wywiązuje się ozon, który w stopniu bardzo znacznym wpływa na starzenie się gumy, więc proponują niektórzy eksperymentatorzy stosowanie lampy kwarcowej w obojętnym gazie, np. dwutlenku węgla, lub azotu. Utrzymują bowiem, że tlen wywiera wpływ ujemny, lecz że nie jest on zasadniczym czynnikiem starzenia się, bo i bez jego udziału guma starzeje się pod działaniem światła i ciepła.

Inne jeszcze metody proponują badanie wpływu ciepła pod odpowiednim ciśnieniem tlenu, przy czym temperatura powinna wynosić 60°, ciśnienie zaś 20 *atm*. Przyjęto uważać, zupełnie zresztą dowolnie, że przebywanie gumy w tych warunkach w ciągu 10 *godz* równa się starzeniu się naturalnemu w ciągu 1 roku. W tym wypadku zachodzi tylko proces utleniania.

W Laboratorium Wytwórni Balonów i Spadochronów tkaniny przegumowane poddawane są również działaniu tlenu pod ciśnieniem 20 *atm*, w temperaturze 60°, lecz w ciągu 96 *godz* w bombie Emersona po uprzednim leżeniu w ciągu 14 dni na powietrzu.

Stosowana jest również metoda łączneo działania tlenu z zawartością 25% ozonu i promieni ultrafioletowych, aż do pojawienia się pęknieć na warstwie gumy.

Po badaniach metodą przyśpieszoną, czy też po pewnym czasie starzenia się naturalnego możemy określać własności fizykochemiczne gumy i w stosunku do tychże własności w stanie świeżym wyprowadzać pewien spółczynnik starzenia się.

Oznaczamy przez P_0 jakąś własność w stanie świeżym, przez P_1 tę samą własność po starzeniu się, to stosunek

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = K$$

będzie wyrażał spółczynnik starzenia się, który pomnożony przez 100 da nam tę wielkość w procentach. K może być liczbą dodatnią lub ujemną.

Gdyby spadek własności fizykochemicznych gumy był proporcjonalny do czasu działania i jeżeli, dajmy na to, tkanina przegumowana wykazałaby po 60 dniach działań atmosferycznych $P_1 = 11{,}99$ *kg/m*. Początkowo w stanie świeżym, $P_0 = 12$ *kg/m*, to

$$K\% = \frac{12 - 11{,}95}{12} \,.\, 100 = \frac{0{,}95}{12} \,.\, 100 = 8\tfrac{1}{4}\%$$

Utrata wytrzymałości 8¼% po 60 dniach działań atmosferycznych określaćby musiała czas użytkowania danego artykułu na

$$\frac{60 \,.\, 100}{8^1/_4} = 727 \text{ dni} = 1{,}9 = 2 \text{ lata.}$$

Gdyby nawet zachodziła tak prosta proporcjonalność pomiędzy własnościami fizykochemicznymi gumy, a działaniami atmosferycznymi, to i tak metoda ta nie odpowie praktyce, bo trwa zbyt długo. Wspomniany współczynnik starzenia się wyznaczony jedną z wymienionych metod, jednakże daje nam pojęcie o dobroci i przydatności danego wyrobu, bo im wyrób jest gorszy, tym liczba K musi być większa i odwrotnie, a więc zależność między tą wielkością, a wymaganymi własnościami gumy jest odwrotnie proporcjonalna.

Jedna z metod przyśpieszonego starzenia się mogłaby polegać na wyznaczeniu K dla szeregu tkanin przegumowanych w optimum wulkanizacji i na ustandaryzowaniu tych liczb. Wyznaczenie K można wykonać za pomocą bomby Emersona lub promieni ultrafioletowych, przy czym to ostatnie jest korzystniejsze, ponieważ wprowadza i trzeci czynnik mianowicie promienie zawarte w świetle słonecznym.

Racjonalniejszą metodą badań jest powiązanie wyników starzenia się naturalnego ze starzeniem się przyśpieszonym w świetle lampy kwarcowej. Praca ta rozciągać się musi na szereg miesięcy, po których dopiero można przystąpić do ostatecznego określenia wyników i wniosków. Ponieważ po takim badaniu możnaby było określać czas użyteczności danej tkaniny, przeto dla Wytwórni Balonów i Spadochronów ma ona duże znaczenie.

Postępowanie polega na tym, że tkaniny wszystkich cech poddaje się badaniu w stanie świeżym i po 6 próbek z każdej wystawia na działanie atmosferyczne. Pierwszą bada się po miesiącu, drugą po dwu itd. a wreszcie szóstą po sześciu miesiącach. Dla wszystkich próbek określa się współczynnik K za pomocą badania „dyfuzji", t.j. przepuszczalności dla gazów. Odpowiednio do tego próbki świeże poddaje się przyśpieszonemu starzeniu w świetle lampy kwarcowej tak długo, aby znaleźć czas naświetlenia odpowiedni znalezionemu już K i „dyfuzji". Tą drogą można powiązać wyniki badań i ustalić zgóry czas w którym tkanina może jeszcze mieć dostatecznie małą „dyfuzję" i określoną wytrzymałość na rozerwanie.

Mając tak ustandaryzowane liczby, wyprowadzone za pomocą szeregu doświadczeń laboratoryjnych w warunkach naturalnych w jakich tkaniny balonowe zwykle pracują i liczby, które odnosić się muszą do cech zgóry wyznaczonych jako najlepsze, będziemy mogli bardzo szybko określić przydatność taką czy inną każdej nowej partii dostarczonej przez fabrykę. Będziemy mogli prowadzić badanie dalej i ustalić najbardziej odpowiedni skład mieszanki gumowej, a także wypracować dla każdej odpowiednie tablice porównawcze.

Drogą działania promieni lampy kwarcowej można określić w gumie te lub inne składniki oraz dobierać najodpowiedniejsze barwniki.

ZUSAMMENFASSUNG.

Verfahren zur Prüfung von gummierten Stoffen mit Hilfe der beschleunigten Alterung.

Verfasser bringt verschiedene Beispiele von solchen Verfahren, welche auf der beschleunigten Alterung beruhen, und indem er die Wichtigkeit des Problems hervorhebt, weist er auf das Unzulängliche und Willkürliche an diesen Verfahren hin. In der Folge gibt der Verfasser ein Verfahren an, nach welchem die natürliche Alterug von Ballonhüllenstoffen mit der künstlich durch ultraviolette Strahlung hervorgerufenen Alterung in Relation gebracht werden kann.

Nowa azeotropowa metoda oznaczania zawartości wody w cieczach

Une nouvelle méthode azéotropique de dosage de l'eau dans des liquides

S. BĄKOWSKI i E. TRESZCZANOWICZ

Chemiczny Instytut Badawczy — Oddział Spirytusowy

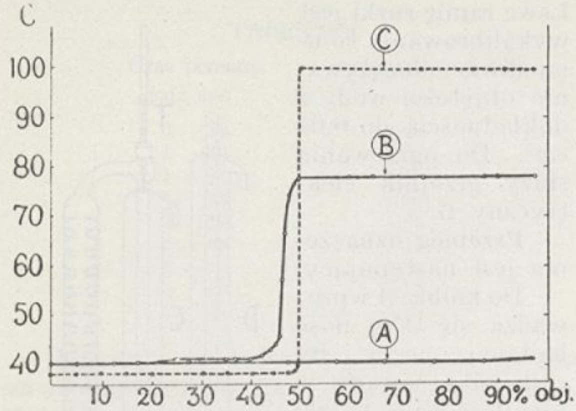
Kominikat 89

Nadeszło 4 stycznia 1937

Zagadnienie wynalezienia szybkiej i dokładnej metody oznaczania zawartości wody w mieszaninie cieczy wyłoniło się w związku z pracami nad odwadnianiem fuzli, będących mieszaniną szeregu wyższych alkoholi z niewielką domieszką alkoholu etylowego. Dotychczas powszechnie stosowana metoda polega na wytrząsaniu znanej ilości fuzli z potażem, rozwarstwieniu i oznaczeniu wody na podstawie różnicy objętości cieczy wziętej do próby, a objętości warstwy alkoholowej. Oznaczenie tą metodą trwa długo, jest niedogodne w wykonaniu i mało dokładne, a nawet staje się wręcz niemożliwe, gdy np. analizuje się fuzle przemyte uprzednio roztworem chlorku wapnia (wytrącanie osadu $CaCO_3$).

Opracowana przez nas metoda polega na oddestylowaniu wody, zawartej w mieszaninie, z odpowiednim środkiem azeotropującym i następnie bezpośrednim zmierzeniu jej objętości. Najważniejszym zadaniem był wybór odpowiedniej, praktycznie nie rozpuszczalnej w wodzie substancji, która, tworząc mieszaninę azeotropową z wodą, nie tworzyłaby zespołów azeotropowych z wyższymi alkoholami i etanolem. Na podstawie wstępnych badań ustalono, że z pośród szeregu związków, jak: octan metylu, octan etylu, pentan, heksan, heptan, chlorek metylenu, chloroform, chlorek izobutylu, czterochlorek węgla, dwuchloroetan, trójchloroetylen, benzen, toluen, ksylen, cykloheksadien, cykloheksen, cykloheksan, jedynie chlorek metylenu odpowiada stawianym wyżej warunkom. Do doświadczeń użyto chlorku metylenu (Merck), przebieg destylacji którego podano na wykresie (rycina 1, krzywa A).

Aby się upewnić, czy chlorek metylenu nie tworzy mieszaniny azeotropowej z zawartym w niewielkiej ilości w fuzlach etanolem, poddano destylacji w kolumnie Vigreux[1]) mieszaninę 90 cm^3 chlorku metylenu ze 110 cm^3 alkoholu etylowego.



Rycina 1.

Jak wynika z przebiegu krzywej destylacji, przedstawionej na wykresie (rycina 1, krzywa B), chlorek metylenu nie tworzy azeotropu z alkoholem, gdyż nie tylko nie zaobserwowano obniżenia temperatury wrzenia chlorku metylenu, lecz w końcowych jego frakcjach stwierdzono nawet niewielkie jej podwyższenie na skutek nieidealnego rozfrakcjonowania cieczy. Dla kontroli przeprowadzono pomiar ebulioskopowy. Do ebulioskopu Świętosławskiego wprowadzono 50 cm^3 CH_2Cl_2, po czym dawkowano niewielkie ilości alkoholu etylowego, obserwując zmianę temperatury wrzenia.

Wyniki doświadczenia podano w tablicy 1 oraz przedstawiono graficznie na wykresie 2.

Przebieg krzywej wrzenia, która wznosi się od razu do góry i nie przechodzi przez minimum, wskazuje, że chlorek metylenu nie tworzy azeotropu z alkoholem etylowym.

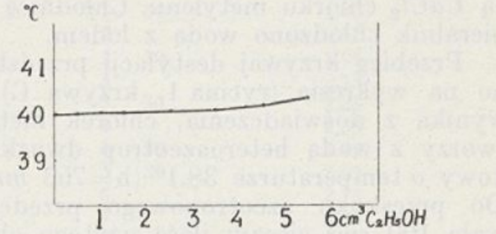
TABLICA 1

CH_2Cl_2 cm^3	Dawka C_2H_5OH cm^3	Ogólna ilość wprowadzona C_2H_5OH cm^3	Temperatura wrzenia °C
50	0	0	39,95
50	0,5	0,5	39,97
50	0,5	1,0	39,99
50	0,5	1,5	40,00
50	1,0	2,5	40,02
50	1,0	3,5	40,05
50	1,0	4,5	40,15
50	1,0	5,5	40,30

[1]) M. Gay. *Destillation et rectification* (1935), str. 305.

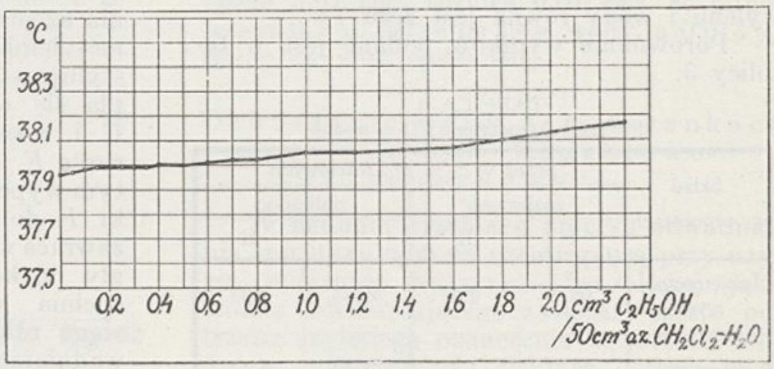
Analogicznie w tym samym przyrządzie zbadano układ: chlorek metylenu — woda — alkohol etylowy.

Do 50 cm^3 heteroazeotropu[2]) chlorek metylenu — woda dodawano niewielkie ilości alkoholu etylowego, obserwując zmianę temperatury wrzenia.



Rycina 2.

Wyniki doświadczenia podano w tablicy 2 oraz przedstawiono graficznie na wykresie (rycina 3).



Rycina 3.

TABLICA 2

50 cm³ heteroazeotropu: chlorek metylenu — woda

Dawka C_2H_5OH cm^3	Ogólna ilość wprowadzona C_2H_5OH cm^3	Temperatura wrzenia °C	Ciśnienie atm. *mm Hg*
0		37,96	750,7
0,05	0,05	37,97	
0,05	0,1	37,98	
0,05	0,15	37,99	750,2
0,05	0,2	37,99	
0,05	0,25	,,	
0,05	0,3	,,	750
0,05	0,35	,,	
0,05	0,4	38,00	
0,10	0,5	38,00	750
0,10	0,6	38,01	
0,10	0,7	38,02	
0,10	0,8	38,02	
0,2	1,0	38,05	750
0,2	1,2	38,05	
0,2	1,4	38,06	
0,2	1,6	38,07	
0,2	1,8	38,10	750
0,5	2,3	38,17	

[2]) skład heteroazeotropu chlorek metylenu — woda podano niżej.

Jak wynika z przebiegu krzywej wrzenia, przedstawionej na rycinie 3 chlorek metylenu nie tworzy heteroazeotropu trójskładnikowego: chlorek metylenu — woda — alkohol.

Z kolei zbadano temperaturę wrzenia i skład heteroazeotropu: chlorek metylenu—woda. W tym celu sporządzono mieszaninę 102 cm^3 wody z 98 cm^3 osuszonego za pomocą $CaCl_2$ chlorku metylenu. Chłodnicę i odbieralnik chłodzono wodą z lodem.

Przebieg krzywej destylacji przedstawiono na wykresie (rycina 1, krzywa C). Jak wynika z doświadczenia, chlorek metylenu tworzy z wodą heteroazeotrop dwuskładnikowy o temperaturze 38,1° (b=753 *mmHg*). Do przeskoku azeotropowego przedestylowało 100 cm^3 cieczy; ilość użytego chlorku metylenu jest znana; można więc obliczyć skład heteroazeotropu. Dla porównania obliczono skład oraz temperaturę wrzenia heteroazeotropu: chlorek metylenu — woda, opierając się na prawie Daltona i zakładając, że wzajemna rozpuszczalność chlorku metylenu i wody równa jest zeru.

Porównanie wyników podane jest w tablicy 3.

TABLICA 3
(I = chlorek metylenu; II = woda)

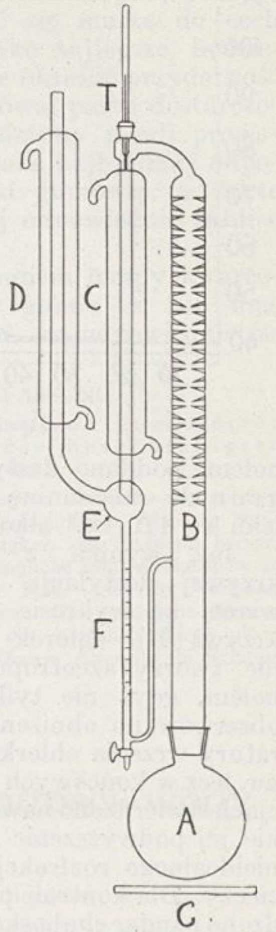
Skład w procentach	Skład w %% objętościowych			
	znaleziono		obliczono	
	I	II	I	II
objętościowych	98,0	2,0	98,05	1,93
wagowych	98,5	1,5	98,53	1,47

Temperatura wrzenia heteroazeotropu obliczona wynosiła 38,45° (b=760 *mmHg*) wobec 38,1° (b=753 *mmHg*), oznaczonej doświadczalnie.

Rozpuszczalność chlorku metylenu w wodzie w 20° wynosi 2 *g* na 100 cm^3 wody, rozpuszczalność zaś wody w chlorku metylenu ok. 0,5 *g* na 100 cm^3, tak że praktycznie można uważać te ciecze jako wzajemnie nierozpuszczalne.

Ponieważ chlorek metylenu ma równocześnie większy ciężar właściwy (mianowicie 1,336) w stosunku do ciężaru właściwego wody, przeto po rozwarstwieniu się heteroazeotropu warstwa wodna znajduje się u góry i przykrywa sobą warstwę lotnego chlorku metylenu. Ma to znaczenie praktyczne ze względu na zmniejszenie strat cieczy w czasie destylacji.

Do oznaczeń zawartości wody w mieszaninie cieczy skonstruowano specjalny przyrząd, przedstawiony na rycinie 4. Przyrząd ten składa się z kolbki *A* pojemności 250 cm^3, kolumienki *B* typu Vigreux, dwóch chłodnic wodnych *C* i *D*, kroplomierza *E*, rurki pomiarowej *F* w kształcie litery U oraz termometru *T*. Lewe ramię rurki jest wykalibrowane, co umożliwia odczytywanie objętości wody z dokładnością do 0,01 cm^3. Do ogrzewania służy grzejnik elektryczny *G*.



Rycina 4.

Przebieg oznaczenia jest następujący:

Do kolbki *A* wprowadza się taką ilość badanej cieczy, by całkowita zawarta w niej ilość wody mogła się zmieścić w skalibrowanej części rurki *F* (ok. 6 cm^3) i dodaje 100÷150 cm^3 chlorku metylenu. Powstający podczas ogrzewania azeotrop: chlorek metylenu—woda, destyluje w 38,45°, skrapla się w chłodnicy *C* i rozwarstwia w rurce *F*. Po całkowitym wypełnieniu rurki *F* dolna warstwa zawraca w sposób ciągły do kolbki, gdzie spełnia w dalszym ciągu rolę środka odwadniającego.

Ilość wody, rozpuszczona w dolnej, zaledwie kilkucentymetrowej, warstwie chlorku metylenu, jest bardzo mała w stosunku do całkowitej ilości wody i nie ma wpływu na wynik oznaczenia, tym bardziej, że część chlorku metylenu jest rozpuszczona w górnej warstwie wodnej.

Oznaczenie wody w fuzlach.

Fuzle, otrzymywane jako produkt uboczny rektyfikacji spirytusu, odwodniono przez kikakrotne wykłócanie z bezwodnym $CuSO_4$, tak, że nowa dawka soli siarczanu miedzi nie niebieszczała już przy dalszym wytrząsaniu.

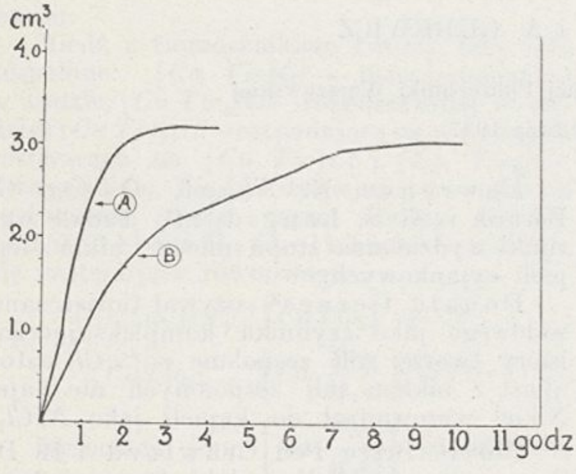
Do 50 cm^3 w ten sposób odwodnionych fuzli wprowadzono z mikrobiurety 3 cm^3 wody i dodano 150 cm^3 chlorku metylenu. Destylację prowadzono z szybkością ok. 120 kropel na minutę. Co pół godziny, nie przerywając destylacji, odczytywano ilość wody, jaka oddestylowała w postaci heteroazeotropu i zebrała się w skalibrowanej rurce *F*.

Wyniki liczbowe podano w tablicy 4 oraz przedstawiono graficznie na wykresie (rycina 5, krzywa A).

TABLICA 4

Czas pomiaru *godz*	*min*	Objętość wody *cm³*
0	30	0,95
1	00	2,20
1	35	2,80
1	55	3,00
2	10	3,08
2	40	3,15
3	10	3,20
3	40	3,20
4	10	3,20

Ponieważ po czterech godzinach nie obserwowano dalszego przyrostu objętości warstwy wodnej, destylację przerwano. Niewielkie ilości wody, pozostałe w rurce przepływowej chłodnicy *C*, strząśnięto do rurki *F* za pomocą piórka, po czym odczytano ilość wody w cm^3.



Rycina 5.

Znaleziono 3,1 cm^3 H_2O, wobec wprowadzonych 3,0 cm^3, co stanowi różnicę 3% w przeliczeniu na wodę, względnie 0,2% w przeliczeniu na całkowitą objętość fuzli.

Oznaczenie wody w spirytusie.

Jakkolwiek istnieje szybka metoda oznaczania zawartości wody w spityrusie na podstawie jego ciężaru właściwego, metoda ta daje teoretycznie słuszne wyniki tylko w tym wypadku, gdy spirytus jest zupełnie czysty, t.j. nie zawiera wyższych alkoholi, środków skażających itp. Z tego względu ciekawe było zastosowanie azeotropowej metody do bezpośredniego oznaczania zawartości wody w cieczach spirytusowych.

Do prób użyto rektyfikatu mocy 94,55% wag. Do 70 cm^3 rektyfikatu, zawierającego na podstawie tablic alkoholo-metrycznych 3,06 cm^3 H_2O, dodano 150 cm^3 chlorku metylenu. Destylację prowadzono z szybkością ok. 60 kropel na minutę. Przebieg doświadczenia przedstawiony jest w tablicy 5 i na wykresie (rycina 5, krzywa B).

TABLICA 5

Czas trwania pomiaru *godz*	*min*	H_2O *cm³*
1		0,95
1	30	1,40
2		1,67
2	30	1,95
3		2,15
3	30	2,25
4		2,35
4	30	2,45
5	30	2,65
6		2,75
7		2,95
8		3,02
9		3,10
10		3,10

Po 10 *godz* destylację zakończono.

Ilość wody wprowadzona: 3,06 cm^3, oznaczona 3,07 cm^3, różnica 0,01 cm^3, co odpowiada 0,3%, licząc na ilość wody, a 0,014%, licząc na ilość spitryusu.

Oznaczanie wody w mieszankach spirytusowo-benzolowo-benzynowych.

W badaniu przebiegu procesu odwadniania spirytusu metodą azeotropową przy użyciu mieszanki benzynowo-benzolowej jako środka odwadniającego zachodzi często potrzeba szybkiego oznaczenia zawartości wody w mieszaninach ciekłych, otrzymywanych w różnych stadiach procesu. W tym wypadku metoda azeotropowa z chlorkiem metylenu może również oddać poważne usługi.

Do doświadczeń użyto mieszanki, zawierającej 24% obj. benzyny i benzolu oraz 76% obj. spirytusu 98°. Zawartość wody w 100 cm^3 cieczy wynosiła 1,86 cm^3, oznaczona—1,75 cm^3, co odpowiada różnicy 0,11 cm^3, t.j. 0,11% w przeliczeniu na całą ilość mieszaniny.

Metoda z chlorkiem metylenu nie nadaje się do badania mieszanek, zawierających lotne węglowodory (pentan i inne), które tworzą z wodą i alkoholem azeotropy, wrzące poniżej temperatury wrzenia azeotropu CH_2Cl_2—H_2O, ani cieczy, zawierających metanol, który tworzy azeotrop z chlorkiem metylenu.

Streszczenie.

Opracowano nową metodę oznaczania zawartości wody w mieszaninach cieczy przy pomocy destylacji azeotropowej. Z szeregu zbadanych środków azeotropujących wybra-

no chlorek metylenu, który tworzy z wodą azeotrop, wrzący w temperatruze 38,45°, nie tworzy natomiast azeotropu z alkoholem etylowym i wyższymi alkoholami i który jest słabo rozpuszczalny w wodzie.

Skonstruowano specjalny przyrząd, pozwalający na łatwe i dokładne odczytywanie zebranej ilości wody. Metodę zastosowano do oznaczania zawartości wody w olejach fuzlowych, spirytusie i mieszankach spirytusowo-benzynowo-benzolowych przy czym względny błąd oznaczenia wahał się w granicach od 0,014% do 0,2%.

ZUSAMMENFASSUNG.

Neue azeotropische Methode der Bestimmung des Wassergehalts in Flüssigkeiten.

Aus einer Reihe von überprüften azeotropierenden Mitteln wurde Methylenchlorid gewählt, welches in Wasser wenig löslich ist, aber damit ein bei 38,45° siedendes Azeotrop bildet. Dagegen bildet es kein Azeotrop mit Aethylalkohol und den höheren Alkoholen.

Es wird eine besondere Einrichtung angegeben, welche die angesammelte Wassermenge leicht und genau abzulesen gestattet. Die Methode wurde angewandt zur Wassergehaltsbestimmung in Fuselölen, Spiritus und Mischungen von Spiritus mit Benzin und Benzol. Die relativen Fehler bei diesen Bestimmungen lagen zwischen 0,014% und 0,2%.

Elektrolityczne wydzielanie stopów miedzi i niklu

Sur la formation de dépôts électrolytiques formés d'un alliage cuivre-nickel

J. KRZYŻANOWSKI i A. GUREWICZ

Pracownia Elektrochemii Technicznej Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 29 stycznia 1937

Praca ta łączy się fragmentarycznie z zagadnieniem otrzymywania galwanotechnicznych powłok o składzie zbliżonym do metalu zwanego *monelem*, będącego stopem niklu, miedzi i żelaza (67—70%*Ni*; 27—29%*Cu* i 1—3% *Fe, Mn* ....), który otrzymuje się w Ameryce bezpośrednio przez wytapianie z rud i znajduje coraz większe zastosowanie ze względu na łatwość obróbki, piękny wygląd i odporność na korozję. Elektrolityczne wydzielanie stopów o składzie odpowiadającym *monelowi* — „monelowanie" mogłoby być stosowane zamiast bardzo rozpowszechnionego niklowania i, posiadając zalety niklowania, miałoby nad nim tę wyższość, że pozwoliłoby stosować anody monelowe znacznie tańsze od niklowych, którym, ze względu na anodową pasywizację, stawia się bardzo daleko idące wymagania zarówno pod względem czystości, jak również i sposobu otrzymywania.

W pracy tej zbadano warunki wydzielania galwanotechnicznych powłok ze stopów miedzi i niklu z kąpieli zawierającej zespoloną sól miedzi i siarczan niklu. Jako czynnik kompleksujący zastosowano tiomocznik.

Na temat elektrolitycznego wydzielania stopów miedzi i niklu istnieje szereg prac i patentów.

D. Stepanow, F. Marszak i A. Gorban[1]) zbadali warunki wydzielania stopu miedzi i niklu z wodnych roztworów ich siarczanów. Otrzymali oni jednorodne osady o zawartości 6—8% *Cu*.

Lawrence E. Stout, Oscar G. Burch i A. S. Langsdorf[2]) badali warunki wydzielania stopu miedzi i niklu z kąpieli cyjankowych.

Donald Gernes[3]) używał tiosiarczanu sodowego jako czynnika kompleksującego, który tworzy sole zespolone z $CuCl$, natomiast z niklem soli zespolonych nie daje. Nikiel wprowadzał do kąpieli jako $NiCl_2$.

Robert Brace Pen Crawford i R. D. Snycer[4]) wydzielali powłoki stopu miedzioniklowego z kąpieli, składającej się z wielu soli prostych i zespolonych, np.:

$NiSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ . . . — 97,5 *g/l*
Szczawian miedzi . . . . . . — 3,75 *g/l*
H_3BO_3 . . . . — 20,09 *g/l*
$NiCl_2$ . . . . — 7,5 *g/l*
NH_4OH (do rozpuszczenia szczawianu miedzi).

Max Schlötter[5]) sporządzał kąpiele z rodanków niklu i miedzi, albo z soli zwykłych obu metali, stosując rodanek amonu jako czynnik kompleksujący.

Według patentu angielskiego 405433 (Gr. XXXVI) otrzymuje się powłoki metaliczne ze stopu *Cu* i *Ni*, używając amoniakalnych roztworów winianów i szczawianów tych metali.

H. Pawek, J. Bauer i J. Dienbauer[6]) otrzymywali powłoki ze stopu *Cu*, *Ni* i *Fe*, stosując sole zespolone, utworzone przez

---

1) Wiestnik metałłopromyszlennosti **14**, 126 (1935).

2) Trans. Amer. Electrochem. Soc. **57**, 197 (1930).
3) Pat. amer. 1969553.
4) Pat. amer. 1750092.
5) Pat. niem. 608268.
6) Z. Elektrochem. **43**, 857 (1934).

dodanie cytrynianu sodowego do roztworu siarczanów tych metali.

Jak już wspomniano, w pracy naszej użyliśmy tiomocznika jako czynnika kompleksującego. Stosowanie tiomocznikowych soli zespolonych do galwanotechnicznych kąpieli do srebrzenia, niklowania i cynkowania, jest przedmiotem patentu I. G. Farbenindustrie[7]).

Tiomocznik tworzy sole zespolone z wielu metalami; sole te posiadają przeważnie wzór: $[Me\ Tio]X$, gdzie: Me = metal, Tio = tiomocznik, X = reszta kwasowa.

Nikiel nie tworzy z tiomocznikiem soli zespolonych trwałych w wodnych roztworach. Chlorek niklu tworzy wprawdzie sole zespolone w roztworze alkoholowym, w wodzie jednak rozpadają się one na swe części składowe[8]). Użyty więc w naszych badaniach siarczan niklu nie ulega skompleksowaniu.

Miedź z tiomocznikiem tworzy trzy sole zespolone: $[Cu\ Tio]Cl$ — nierozpuszczalną w wodzie, $[Cu\ Tio_3]Cl$—rozpuszczalną w wodzie i $[Cu\ Tio_2]Cl$—rozpadającą się w wodnych roztworach na $[Cu\ Tio]Cl$ i $[Cu\ Tio_3]Cl$. Związek $[Cu\ Tio_3]Cl$ dysocjuje w wodnych roztworach, przy czym według Kohlschüttera i Bittelbanka[9]) ustalają się następujące równowagi:

$$[CuTio_3]Cl \rightleftarrows [CuTio_3]^{\cdot} + Cl' \quad . \quad (1)$$

$$[CuTio_3]^{\cdot} \rightleftarrows \left[Cu\frac{Tio_2}{H_2O}\right]^{\cdot} + Tio \quad . \quad (2)$$

Dysocjacja jonu $\left[Cu\frac{Tio_2}{H_2O}\right]^{\cdot}$ jest bardziej złożona i brak jest danych dotyczących dalszych równowag. Ponieważ jednak pod wpływem prądu elektrycznego miedź wydziela się z roztworu, zawierającego te właśnie jony, przeto jest rzeczą niewątpliwą, że ulegają one dalszej dysocjacji z odczepieniem jonu Cu.

Stosując więc tiomocznik jako czynnik kompleksujący, nie zmienimy przez to napięcia wydzielania niklu, który, jak już zaznaczono, nie tworzy z tiomocznikiem soli zespolonych. Możemy natomiast przez utworzenie związku zespolonego miedzi przesunąć jej potencjał wydzielania w kierunku metali mniej szlachetnych, regulując wielkość tego przesunięcia stężeniem wolnego tiomocznika, którego nadmiar powoduje przesunięcie równowagi (2) w lewą stronę i przez to cofa dalszą dysocjację, połączoną z odczepieniem jonu miedzi. Istnieje więc możliwość wytworzenia w ten sposób warunków równoczesnego wydzielania się miedzi i niklu.

[7]) Pat. franc. 715786.
[8]) Rosenheim i V. J. Meyer. Z. A. Ch. **49**, 22.
[9]) Ann. 349, 238.

Stosowanie wolnego tiomocznika jest konieczne również i z tego względu, że roztwory $[Cu\ Tio_3]Cl$ nie są trwałe wobec silnych elektrolitów i przez dodanie do takiego roztworu siarczanu niklu wytrącają się białe kryształy o składzie dość złożonym, będące solami zespolonymi, zawierającymi grupy (SO_4)[10]). W roztworze zawierającym nadmiar tiomocznika tego rodzaju sole zespolone nie powstają.

Część doświadczalna.

Początkowo starano się zbadać zależność potencjału katodowego od gęstości prądowej w kąpieli, zawierającej sól zespoloną $[Cu\ Tio_3]Cl$. Roztwór jednak tej soli przy zetknięciu z roztworem KCl w kapilarze, łączącej katodę elektrolizera z elektrodą normalną, ulegał rozkładowi, powodując wydzielanie się osadu, co tak dalece komplikowało pomiar, że uniemożliwiło uzyskanie pozytywnych rezultatów.

Dlatego ograniczono się do zbadania napięć rozkładowych dla roztworów o różnych stężeniach $[Cu\ Tio_3]Cl$. Celem porównania oraz sprawdzenia przyjętej metody oznaczeń, zbadano również napięcia rozkładowe dla 0,2n $CuSO_4$ i 0,2 n $NiSO_4$. Badania przeprowadzono metodą Le Blanca[11]) w elektrolizerze o pojemności 200 cm^3, zaopatrzonym w dwie elektrody platynowe (tablica 1, rycina 1).

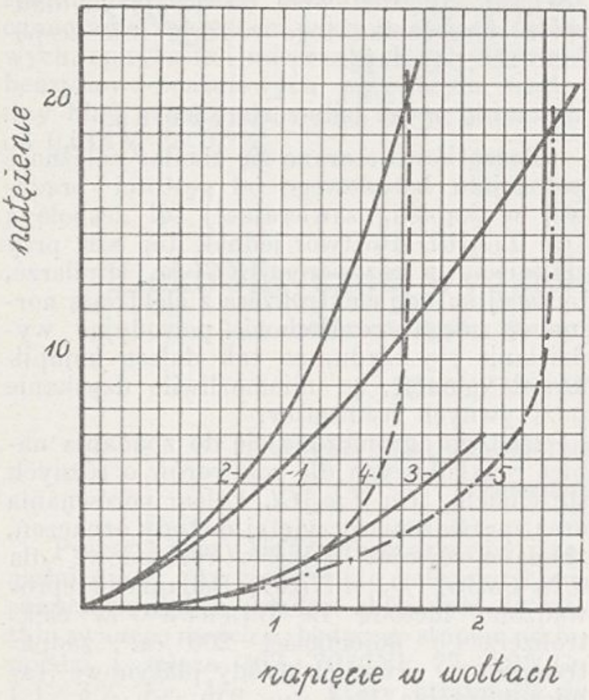
TABLICA 1

Stężenie roztworów									
$[CuTio_3]Cl$ g/l						0,2 n $CuSO_4$		0,2 n $NiSO_4$	
2,5		5		10					
krzywa 1		krzywa 2		krzywa 3		krzywa 4		krzywa 5	
napięcie V	natężenie mA	napięcie V	natężenie mA	napięcie V	natężenie mA	napięcie V	natężenie mA	napięcie V	natężenie mA
1,4	9	1,1	9	0,9	1	0,8	2	1,75	4
1,5	10	1,2	12	1,1	1,2	1,0	2	1,9	4,5
1,6	11,5	1,3	13	1,2	2	1,2	2,5	2	5
1,7	12,5	1,4	16	1,3	3	1,3	3	2,1	6
1,9	14	1,6	20	1,4	3,2	1,4	4	2,2	7
2,2	17,5	1,7	22	1,75	5	1,5	5	2,3	9
2,5	21			1,9	6	1,6	16	2,35	16,5

Na podstawie otrzymanych krzywych trudno jest wyekstrapolować wartości napięć rozkładowych dla roztworów $[Cu\ Tio_3]Cl$. Wskazuje to na złożony charakter dysocjacji tej soli i na istnienie wielu skomplikowanych zespołów jonowych. W porównaniu z krzywymi 4 i 5, krzywe 1, 2 i 3 (rycina 1)

[10]) B. Rathke Ber. 17, 297.
[11]) Z. physik. Chem. **8**, 299 (1891).

wykazują znaczny wzrost napięcia wraz ze wzrostem gęstości prądu, co wskazywałoby na możliwość równoczesnego wydzielania obu metali, jeżeli oczywiście tego rodzaju charakter krzywych uwarunkowany jest wzrostem potencjału katodowego.



Rycina 1.

W wykonanych doświadczeniach nad określeniem warunków elektrolitycznego wydzielania stopu *Cu* i *Ni* z roztworu zespolonej soli miedzi i siarczanu niklu zbadano wpływ: stężenia kwasu octowego, stężenia wolnego tiomocznika, katodowej gęstości prądowej, sumarycznego stężenia obu metali, stosunku *Cu* : *Ni* oraz temperatury na skład i własności fizyczne otrzymanych osadów. Wszystkie doświadczenia przeprowadzono w elektrolizerze o pojemności 200 cm^3; elektrody stosowano nierozpuszczalne (platynowe). Czas prowadzenia elektrolizy uzależniono od stosowanych gęstości prądu, przy czym, celem uniknięcia poważniejszej zmiany składu elektrolitu, wobec użycia nierozpuszczalnych anod, nie wyczerpywano nigdy kąpieli powyżej 10%. Ponieważ w większości doświadczeń elektrolizer zawierał ok. 0,6 *g* metali, przeto czas elektrolizy wyliczano na podstawie prawa Faradaya w ten sposób, by w wypadku 100% wydajności prądowej wydzielić na katodzie 0,03—0,06 *g* stopu. Otrzymane osady analizowano, przy czym— w zależności od tego, czy zawierały one większe lub mniejsze ilości miedzi, co określano z barwy osadu — analizę przeprowadzano metodą szybkiej elektrolizy w razie większych ilości miedzi, lub też metodą jodometryczną gdy zawartość miedzi była mniejsza[12]).

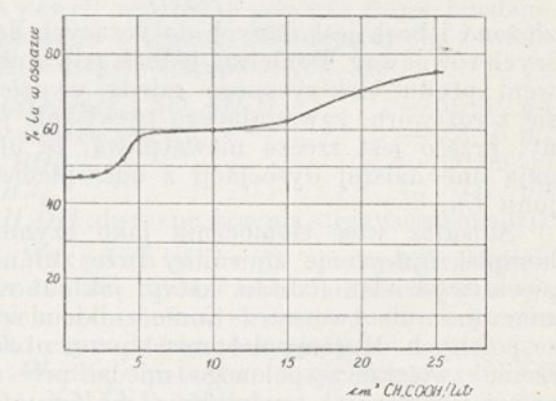
W p ł y w s t ę ż e n i a k w a s u o c t o w e g o.

Sumaryczne stężenie *Cu* i *Ni* w tej części doświadczeń wynosiło 3 *g* na litr. Stosunek $Cu : Ni = 3 : 7$, czyli jeden litr roztworu zawierał 5,836 *g* $[Cu\ Tio_3]Cl$ i 10,05 *g* $Ni\,SO_4 . 7H_2O$, ponadto 40 *g* wolnego tiomocznika. Gęstość prądu wynosiła 0,2 A/dm^2, natężenie prądu przy 12 cm^2 czynnej powierzchni katod—24 *mA*.

TABLICA 2

Nr.	Kwas octowy cm^3/l	Ciężar wydzielonego osadu	*Cu* w osadzie %	Charakterystyka powłoki
1	—	0,0576	47,23	Czarna matowa
2	2	0,0528	48,20	" "
3	4	0,0446	52,03	" "
4	10	0,0322	60,12	" "
5	15	0,0302	62,25	" "
6	20	0,0286	69,91	Ciemna matowa, prążki o barwie *Cu*
7	25	0,0302	74,83	Ciemna matowa, prążki o barwie *Cu*

Jak wskazuje tablica 2 i wykres na rycinie 2, zawartość miedzi w otrzymanej powłoce wzrasta wraz ze wzrostem stężenia kwasu octowego w elektrolicie.



Rycina 2.

W p ł y w s t ę ż e n i a w o l n e g o i t i o m o c z n i k a.

Skład kąpieli: 5,836 *g* $[Cu\ Tio_3]Cl$ + + 10,05 *g* $NiSO_4 . 7H_2O$ + 20 *g* $CH_3\ COOH$ na litr. Gęstość prądowa 0,2 A/dm^2. Zachowano więc w kąpieli to samo sumaryczne stężenie miedzi i niklu (3 *g/l*) oraz ten sam

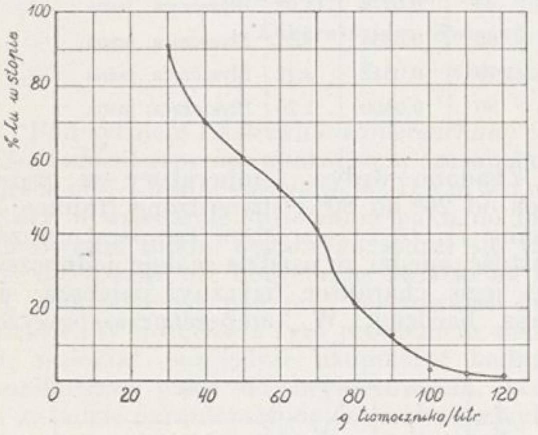
[12]) S a m t e r, *Analytische Schnellmethoden*. Halle. 1926.

stosunek obu metali ($Cu:Ni = 3:7$), jak w poprzedniej serii doświadczeń. Najmniejsze stężenie wolnego tiomocznika wynosiło 30 *g*, co wynikało stąd, że przy mniejszych jego ilościach siarczan niklu wytrącał z roztworu $[Cu\ Tio_3]Cl$ białe kraształy złożonych soli zespolonych.

TABLICA 3

Nr.	*Tio g/l*	Ciężar wydzielonego osadu *g*	*Cu* w osadzie %	Charakterystyka powłok
1	30	0,0250	91,20	Czarna, matowa
2	50	0,0216	59,43	„ „
3	70	0,0160	41,88	Brzegi czarne, pośrodku błyszcząca jasno-żółta
4	90	0,0170	9,41	Błyszcząca, barwy ciemnostalowej
5	100	0,0161	3,1	Błyszcząca, barwy ciemnostalowej
6	120	0,0190	1,0	Błyszcząca, barwy ciemnostalowej

Z doświadczeń tych (tablica 3 i rycina 3), wynika, że ze wzrostem stężenia wolnego tiomocznika w kąpieli, zawartość miedzi w otrzymanych osadach maleje, jednocześnie charakter fizyczny osadów ulega znacznej poprawie. Począwszy od 90 *g* wolnego tiomocznika na litr roztworu, otrzymuje się powłoki błyszczące o pięknej ciemno-stalowej barwie. Zawartość procentowa miedzi w tych osadach nie przekracza jednak 10%.



Rycina 3.

Wpływ katodowej gęstości prąd.

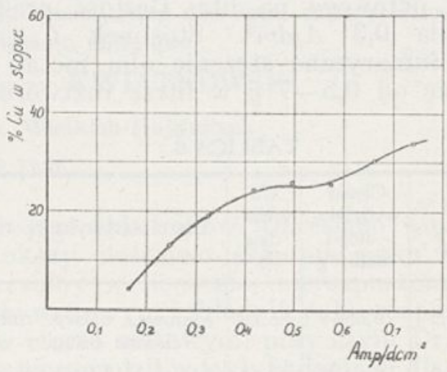
W tej serii doświadczeń przyjęto taki skład kąpieli, który w poprzednich badaniach dał najlepsze wyniki. Skład ten był następujący:

5,836 *g* $[Cu\ Tio_3]Cl + 10{,}05\ g\ NiSO_4 . 7H_2O\ [Cu + Ni = 3\ g;\ Cu:Ni = 3:7]$ + 20 *g* kwasu octowego + 90 *g* tiomocznika na litr roztworu.

TABLICA 4

Nr.	Gęst. prądowa A/dm^2	Ciężar wydzielonego osadu *g*	*Cu* w osadzie %	Charakterystyka powłoki
1	0,167	0,0228	2,82	Błyszcząca, barwy ciemnostalowej
2	0,250	0,0232	13,00	Jak wyżej, brzegi matowe
3	0,330	0,0268	19,10	Błyszcząca, prążki matowe
4	0,500	0,0296	26,04	Jasna, matowa
5	0,670	0,0330	30,66	Czarna, jaśniejsza pośrodku
6	0,750	0,0340	34,54	Czarna, matowa

Ze wzrostem katodowej gęstości prądu wzrasta zawartość miedzi w osadzie (tablica 4 i rycina 4). Równocześnie charakter fizyczny osadu ulega coraz znaczniejszemu pogorszeniu. Powłoki otrzymane przy gęstościach prądowych, przewyższających 0,3 A/dm^2, nie posiadają charakteru galwanotechnicznego.



Rycina 4.

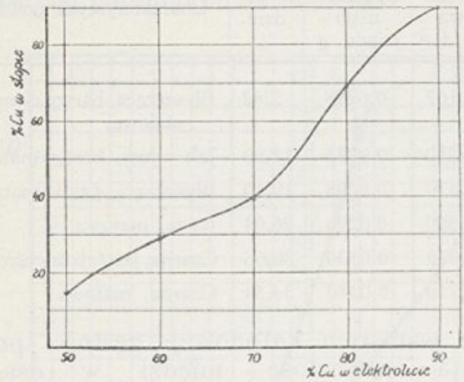
Wpływ stosunku *Cu* : *Ni* w roztworze.

Kąpiel zawierała stałą sumę *Cu* i *Ni* równą 3 *g*, 90 *g* tiomocznika i 20 *g* kwasu octowego na litr. Gęstość prądowa wynosiła 0,3 A/dm^2. Zmieniano procentową zawartość miedzi w elektrolicie.

TABLICA 5

Nr.	*Cu* w roztworze %	Ciężar osadu g	*Cu* w osadzie %	Charakterystyka powłoki
1	30	0,0232	13,00	Błyszcząca—barwy ciemnostalowej mat. po brzegach
2	50	0,0287	14,70	Jasna, matowa
3	60	0,0274	29,00	Jasna, smugi matowe
4	70	0,0236	39,18	Matowa, po brzegach błyszcząca, barwy miedzi
5	80	0,0462	68,83	Matowa, po brzegach błyszcząca, barwy miedzi

Z doświadczeń (tablica 5 i rycina 5) wynika, że stosunkowy wzrost zawartości miedzi w elektrolicie powoduje wzrost zawartości miedzi w osadzie, który równocześnie ulega w coraz większym stopniu pogorszeniu.



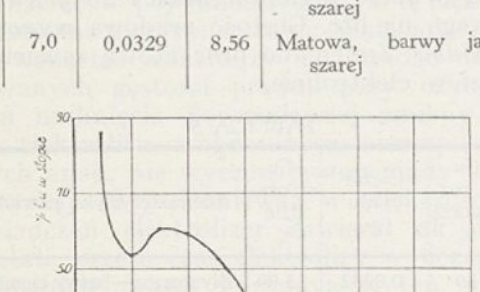
Rycina 5.

Wpływ sumarycznego stężenia obu metali.

Jako stałe składniki kąpieli przyjęto w tej części doświadczeń: 90 *g* tiomocznika i 20 *g* kwasu octowego na litr. Gęstość prądowa wynosiła 0,3 A/dm^2. Stosunek $C_u : N_i = 2:3$. Sumaryczne stężenie obu metali wahało się od 0,5—7 *g* w litrze roztworu.

TABLICA 6

Nr.	Cu+Ni g/l	Ciężar wydzielonego osadu g	Cu w osadzie %	Charakterystyka powłoki
1	0,5	0,0504	86,28	Matowa, barwy miedzi, ciemne smugi
2	1,0	0,0280	53,55	Matowa, barwy miedzi, ciemne smugi
3	1,5	0,0340	60,23	Błyszcząca, brzegi ciemne
4	3,0	0,0345	43,68	Matowa, czarna po brzegach
5	5,0	0,0318	13,26	Matowa, barwy jasnoszarej
6	7,0	0,0329	8,56	Matowa, barwy jasnoszarej



Rycina 6.

Wyniki pomiarów podane w tablicy 6 i na wykresie (rycina 6) wskazują, że wzrost sumarycznego stężenia metali w elektrolicie powoduje zmniejszanie się zawartości miedzi w otrzymanych powłokach. Charakter fizyczny powłok nie ulega przy tym żadnym prawidłowym zmianom. Lepsze naogół osady otrzymuje się z roztworów o stężeniu obu metali, wynoszącym od 1,5—3 *g/l*.

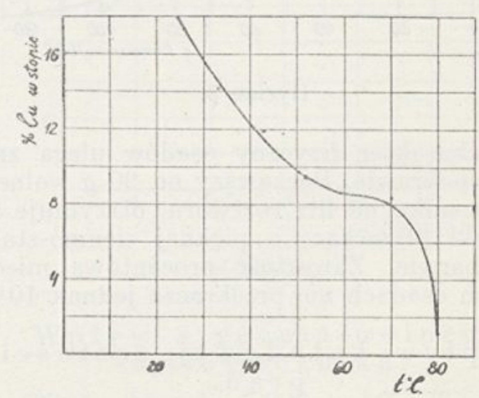
Wpływ temperatury.

Skład kąpieli: 5,836 *g* $[Cu\ Tio_3]Cl$ + + 10,05 *g* $NiSO_4 . 7H_2O$ + 20 *g* kwasu octowego + 90 *g* tiomocznika na litr. Sumaryczne stężenie obu metali wynosiło więc 3 *g/l*, stosunek miedzi i niklu 3 : 7, gęstość prądowa 0,5 A/dm^2.

TABLICA 7

Nr	Temp. °C	Ciężar osadu g	Cu w osadzie %	Charakterystyka powłoki
1	26	0,0236	17,36	Błyszcząca, brzegi ciemne, matowe
2	33	0,0323	14,28	Błyszcząca, brzegi ciemne, matowe
3	43	0,0278	11,92	Błyszcząca, jasna
4	82	0,0334	9,57	Błyszcząca, jasna
5	70	0,0512	8,42	Błyszcząca, jasna
6	80	0,0400	1,20	Błyszcząca, jasna

Zbadano wpływ temperatury w granicach od 26° do 80° i stwierdzono (tablica 7, rycina 7), że ze wzrostem temperatury zawartość miedzi w osadzie maleje, jednocześnie jego charakter fizyczny polepsza się coraz bardziej. W temperaturze powyżej



Rycina 7.

40° otrzymuje się powłoki galwanotechniczne o bardzo ładnym wyglądzie, jednakże zawartość miedzi w tych powłokach nie przekracza znacznie 10%.

Streszczenie.

Zbadano warunki elektrolitycznego wydzielania stopu miedzi i niklu z roztworu zespolonej soli miedzi i siarczanu niklu, przy czym jako czynniku kompleksującego użyto tiomocznika.

Przeprowadzono doświadczenia nad wpływem stężenia kwasu octowego, stężenia wolnego tiomocznika, katodowej gęstości prądu, stosunku miedzi do niklu, sumarycznego stężenia obu metali oraz temperatury na skład i charakter fizyczny otrzymanych osadów.

Ustalono skład kąpieli, gęstość prądową oraz temperaturę, warunkujące otrzymywanie ładnych galwanotechnicznych powłok. Zawartość miedzi w tych powłokach nie przekracza jednak znacznie 10%.

ZUSAMMENFASSUNG.

Uber die elektrolytische Ausscheidung von Kupfer—Nickel—Legierungen.

Es wurden die Bedingungen dieser Ausscheidung aus Lösungen eines komplexen Kupfersalzes und von Nickelsulfat überprüft, wobei als Komplexbildner Tioharnstoff benutzt wurde.

Geprüft wurde der Einfluss, welchen die Konzentration von Essigsäure, Tioharnstoff, die Stromdichte an der Kathode, das Verhältnis *Cu* : *Ni*, die Gesammtkonzentration beider Metalle und die Temperatur auf die Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der abgeschiedenen Metallschicht ausüben.

Es wurden die Zusammensetzung, die Stromdichte und die Temperatur festgelegt, welche die Entstehung schöner galvanotechnischer Deckschichten bedingen. Der Kupfergehalt dieser Schichten überschreitet aber nicht erheblich 10%.

O niektórych właściwościach fizycznych smoły drogowej, oraz ich zależności od składu chemicznego tej smoły

Sur certaines propriétés physiques du goudron pour la construction des voies et la rélation de ces propriétés avec sa constitution chimique

Inż. Józef BOJANOWSKI i Inż. Jerzy KWIATKOWSKI

Laboratorium Związku Koksowni w Wielkich-Hajdukach

Nadeszło 18 listopada 1936

Pod tytułem *Ekstraktionsuntersuchung von Steinkohlenteerpechen* ukazał się w czasopiśmie *Brennstoff-Chemie*[1]) artykuł W. Demanna który w dziedzinie stosowania paku do brykietowania miału węglowego starał się rzucić nieco inne niż dotychczas światło na rolę, jaką odgrywa pak przy formowaniu brykietów. W związku z tym problemem zaczęto zmieniać, względnie uzupełniać badania analityczne paku do brykietowania, które w zasadzie ograniczały się dotychczas zwykle do oznaczania temperatury mięknienia jego według Kr. Sarnowa, do oznaczania części nierozpuszczalnych w benzenie, oraz ewentualnie do oznaczania zawartości popiołu. Dane te oczywiście nie były wystarczające do stwierdzenia, czy pak jest całkowicie odpowiedni do brykietowania, względnie która z jego części składowych posiada najważniejsze znaczenie przy tym formowaniu brykietów z miału węglowego.

Ażeby to zagadnienie wyjaśnić bliżej, zaczęto, analogicznie do badań węgla kamiennego (Fischer, Broche, Strauch), przeprowadzać również rozdział pokrewnego mu paku, rozpuszczając go w benzenie i z roztworu benzenu wytrącając eterem naftowym część jego składników. Określano więc przy tej okazji ilościowo składnik paku nierozpuszczalny w benzenie, nierozpuszczalny w eterze naftowym i składnik paku rozpuszczalny w eterze naftowym, przy czym Dr Broche wprowadził w tych badaniach dla składnika nierozpuszczalnego w benzenie nazwę paku α, nierozpuszczalnego w eterze naftowym paku β, oraz rozpuszczalnego w eterze naftowym — paku γ. Do oznaczania składników paku Demann stosował następujący sposób jego rozdziału:

100 *g* drobno sproszkowanego paku zadawał w pięciolitrowym autoklawie trzema litrami technicznie czystego benzenu. Po zamknięciu autoklawu, napełniał go oczyszczonym gazem koksowniczym aby uniknąć reakcyj utlenienia i ogrzewał w ciągu 2 *godz* na łaźni olejowej do 110°. Po ochłodzeniu zawartości otwierał autoklaw i roztwór benzenowy odsączał przez podwójny sączek fałdowany. Pozostałość na sączku przemywał gorącym benzenem, aż do otrzymania przesączu bezbarwnego, względnie o słabo żółtym zabarwieniu. Nierozpuszczalny w benzenie pak α suszył krótko w 100° i ważył. Z otrzymanego przesączu i roztworu odpędzał benzen na łaźni olejowej; następnie dodając ponownie do pozostałości możliwie małych ilości

[1]) Brennstoff-Chem. 14. 121 (1933).

benzenu, spłukiwał ją do dużej zlewki i mieszając, wytrącał z niej pak β, przez dodanie eteru naftowego. Po dwunastogodzinnym staniu w ciemności, całość filtrował przez podwójny sączek fałdowany i osad nierozpuszczalny w eterze przemywał eterem naftowym aż do otrzymania przesączu o kolorze słabożółtym. Otrzymany pak β suszył krótko w 100° i ważył. Z przesączu odpędzał eter naftowy i benzen; pozostałość ważył,—jest to pak γ.

Te badania robione były z wielu pakami i jak Demann podaje, wyniki były niezawsze jednakowe, nawet przy pakach o jednakowej temperaturze mięknienia. I tak więc, zawartość paku α w różnych gatunkach paku, według tych oznaczeń, wahała się w granicach od 18 do 32%, paku β, między 14 i 27% i paku γ od 46 do 66%.

Przeprowadzając następnie badania nad oznaczeniem właściwości brykietujących tych trzech części składowych paku przy pomocy urządzeń laboratoryjnych według Borna, wyprowadza Demann wnioski, że pak α w przeciwieństwie do paku β i γ nie posiada właściwości wiążących i dlatego przy brykietowaniu należy uważać go za ciało neutralne. Pak β swoim składem elementarnym, charakterem i właściwościami koksowania, zbliżony jest do właściwych bitumów i posiada już właściwości klejące, a pak γ, ze względu na wyższą zawartość wodoru odpowiada węglowodorom o charakterze alifatycznym i również posiada duże właściwości klejące.

Ponieważ pak, jako jeden z głównych składników smoły drogowej, musi z konieczności odgrywać w niej ważną rolę, przeto powyższe wywody Demanna nasunęły pytanie, w jaki sposób mogą zachowywać się poszczególne składniki paku przy sklejaniu nawierzchni drogowej zapomocą smoły, względnie który z tych składników paku może posiadać największe w tej sprawie znaczenie.

Wychodząc więc z takiego założenia, należy poczynić szereg prób laboratoryjnych ze specjalnie przygotowanymi do tego celu smołami, aby to zagadnienie dotyczące sklejania nawierzchni drogowej bardziej wyjaśnić i posunąć tę sprawę nieco dalej.

Część doświadczalna.

a) Rozdział paku.

Pracę naszą doświadczalną rozpoczęliśmy w pierwszym rzędzie od rozłożenia paku na poszczególne składniki α, β i γ. Początkowo posługiwaliśmy się metodą Demanna, którą później nieco zmodyfikowaliśmy, zmieniając autoklaw na zwykłą kolbę z chłodnicą zwrotną. Wychodziliśmy tu z tego założenia, że przy gotowaniu paku w benzenie, ze względu na krótki czas gotowania, oraz z powodu większych ilości paku wyjściowego, reakcja utlenienia nie może wiele zmienić samego składu paku.

Wyniki rozdziału naszego paku w granicach błędu analitycznego zgadzają się na ogół z wynikami przytoczonymi przez Demanna. Niektóre nasze dane uwidocznia niżej podana tablica 1.

TABLICA 1

Lp.	Rodzaj paku	Temp. mięknienia paku	% paku α	% paku β	% paku γ
1	Pak do brykietowania	70°	24,0	23,5	52,0
	,, ,, ,,	70°	23,8	23.0	52,5
2	Gudron	61,5°	22,5	22,4	54,6
	,, ...	61,5°	22,0	22,6	54,2
3	Pak miękki	50,0°	20,7	18,2	60,7
	,, ,, ...	50,0°	21,2	18,5	59,8

Później zaś nieco, ze względu na wspólnie z D. I. B. podjętą pracę rozdzielenia paku na poszczególne składniki, oraz ze względu na stosowanie mniej więcej jednakowych przy tym rozdziale warunków pracy aby móc później ilościowo porównać wyniki, zaczęliśmy stosować metodę Demanna opracowaną i opisaną przez D. I. B., którą tutaj podajemy:

5 *g* drobno sproszkowanego paku w erlenmeyerce na 400 cm^3 zadaje się 150 cm^3 technicznie czystego benzenu i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 *godz.* Następnie odsącza się nierozpuszczalny w benzenie osad przez podwójny sączek fałdowany *Fillres sans cendre Nr. 111 Dureux* z niebieską opaską. Sączek winien być uprzednio zwilżony benzenem, wysuszony i zważony. Osad na sączku przemywa się ciepłym benzenem, aż spływający przesącz będzie prawie bezbarwny. Następnie sączek z osadem umieszcza się w naczyniu wagowym. Osad suszy się w 100° i waży; jest to pak α.

Otrzymany przesącz destyluje się aż do otrzymania ok. 10 — 20 cm^3 roztworu, studzi się i przenosi do zlewki na 500 cm^3, używając do przemycia kolby destylacyjnej możliwie jak najmniejszej ilości benzenu. Do zlewki dodaje się 300 cm^3 chemicznie czystego eteru naftowego i pozostawia całość w ciemnym miejscu na 12 godzin. Wydzielony osad sączy się przez podwójny sączek fałdowany, uprzednio zwilżony eterem naftowym, wysuszony i zważony, po czym przemywa się osad na sączku eterem naftowym, aż przesącz będzie praktycznie bezbarwny. Sączek z osadem suszy się w 80° i waży; jest to pak β.

Z przesączu oddestylowuje się eter naftowy i benzen z odtarowanej kolbki, następnie

kolbkę suszy się w 100° do stałej wagi; zawartość kolbki stanowi pak γ.

Przy zastosowaniu powyższej metody analitycznej, rozdział jednych i tych samych gatunków paku, wykonany w D. I. B. i przez nas (Zw. K.) przedstawia się w sposób następujący (tablica 2):

TABLICA 2

Lp.	Rodzaj paku	Temp. mięknienia paku wg Kr. S.	% paku α		% paku β		% paku γ	
			D. I. B.	Zw. K.	D. I. B.	Zw. K.	D. I. B.	Zw. K.
1	Lepnik . . .	42,0°	17,5	18,5	19,0	23,5	64,5	57,5
2	Pak miękki .	50,0°	19,0	21,0	25,5	26,5	56,0	52,0
3	Pak ze smoły stabilizow.	56,0°	18,5	19,5	21,0	22,5	61,5	58,5
4	Gudron . . .	59,0°	23,0	24,5	24,5	24,5	53,0	50,5
5	Pak twardy ze sm. drog. .	76,0°	31,0	—	20,0	—	49,5	—

Jeżeli weźmiemy pod uwagę, jak to zresztą doświadczalnie skonstatowaliśmy, że stopniowe przejście jednego paku składowego w drugi pod wpływem światła, rozpuszczalnika i czasu w trakcie pracy jest nieuniknione, to rezultaty rozdziału paków D. I. B. z naszymi naogół dosyć są zgodne i w granicach błędów doświadczalnych wzajemnie się pokrywają.

Posiłkując się więc powyżej opisaną metodą badania paków, rozpoczęliśmy w miarę potrzeby coraz to większe ilości paku, dochodzące do 100 *g* rozdzielać na poszczególne składniki, co oczywiście pociągało za sobą stopniowe również powiększenie stosowanych do tego celu ilości rozpuszczalników.

b) Przyczepność poszczególnych smół do niektórych kamieni.

Po otrzymaniu odpowiednich ilości wyżej już wymienionych składowych części paku, tj. paku α, β i γ, przystąpiliśmy do przygotowania z nich w dalszym ciągu całego szeregu poszczególnych gatunków smół (tablica 4), celem porównania niektórych ich właściwości chemicznych i fizycznych z właściwościami normalnej smoły drogowej oraz asfaltu. Wychodziliśmy bowiem z tego założenia, że porównywanie określonych właściwości tych smół rzuci nam pewne światło na te oddzielne składniki paku, względnie smoły, a więc i na pak α, czyli na tak zwany *wolny węgiel*, który tyle zainteresowania wzbudził w ostatnich czasach, dzięki niektórym jego właściwościom fizycznym, oraz roli, jaką właściwie odgrywa on w smole drogowej przy stosowaniu jej do budowy dróg jako lepiszcza.

Jeżeli więc będziemy badać różne gatunki smół drogowych, smół przez nas spreparowanych z domieszką poszczególnych składników paku, oraz asfalt *spraybil* i *molfalt* np. na przyczepność ich do poszczególnych gatunków czystych kamieni w 100°, to otrzymamy dla nich pewne dane porównawcze, jakie widać z załączonej tablicy 3.

Celem określenia przyczepności[2]), sporządziliśmy z badanego materiału mineralnego drobny grysik, przechodzący całkowicie przez sito Nr. 50, a pozostający na sicie Nr. 80 systemu amerykańskiego A. S. T. M. (ziarna wielkości od 0,177 *mm* do 0,297 *mm*).

Przygotowany grysik suszyliśmy w suszarce w 105° w ciągu jednej godziny, a następnie odważaliśmy porcje jego po 20 *g* w parowniczce porcelanowej i ogrzewaliśmy do ok. 120°. Do tak ogrzanego grysu dodawaliśmy 2,5 *g* odpowiedniego lepiszcza (12,5%) i mieszaliśmy, utrzymując temperaturę ok. 120° aż do uzyskania zupełnie jednolitej czarnej masy. W tym wypadku należy ogrzewanie masy prowadzić ostrożnie, ażeby nie dopuścić do przegrzania się lepiszcza, co można poznać po wydzielaniu się dymów z masy.

Po przygotowaniu i wystudzeniu masy, bierze się jej około 1 *g*, umieszcza się w zlewce o pojemności 100 ÷ 150 cm^3, zalewa 50 cm^3 wody destylowanej i ogrzewa na palniku do wrzenia wody. Próbkę gotuje się w wodzie w ciągu 1 *min* wliczając w ten czas tylko okres efektywnego wrzenia wody. Czas gotowania powinien być ściśle odmierzony zapomocą stopera lub zegarka z sekundnikiem. Po ukończeniu gotowania i ostygnięciu wody do 80 ÷ 70°, z nad osiadłej na dnie zlewki masy zlewa się wodę wraz z oderwanym od materiału mineralnego lepiszczem.

Przy zlewaniu należy uważać, ażeby często zbierający się na powierzchni wody kożuszek bitumiczny nie osiadł z powrotem na materiale mineralnym, gdyż może to doprowadzić do fałszywych wniosków. Zebraną na dnie masę mineralno-bitumiczną przenosi się na bibułę, lekko wyciska nadmiar wody i obserwuje pod lupą (o powiększeniu 10÷20-krotnym.

W wynikach należy odróżniać następujące przypadki:

1) Masa mineralno-bitumiczna jest jednolicie czarna, otoczenie ziarn mineralnych lepiszczem całkowite, — przyczepność bardzo dobra.

2) Masa mineralno-bitumiczna ma wygląd niezbyt jednorodny z brunatnym odcieniem, dają się zauważyć powierzchnie obmyte z bitumu, — przyczepność dobra.

3) W masie mineralno-bitumicznej widać poszczególne ziarna obmyte z bitumu, — przyczepność średnia.

---

[2]) D. I. B.

TABLICA 3

Lp.	Rodzaj lepiszcza	Przyczepność w 100° do:					
		bazaltu	marmuru	dolomitu	piask. I	piask. II	granitu
1	Spraybit	b. dobra	dobra	dobra	średnia	słaba	słaba
2	Molfalt Sp. 45/55°	,,	b. dobra	b. dobra	dobra	—	—
3	Smoła drogowa powierzchniowa	,,	,,	,,	b. dobra	dobra	dobra
4	,, ,, wgłębna	,,	dobra	dobra	dobra	,,	,,
5	,, ,, stabilizowana	,,	b. dobra	b. dobra	,,	,,	,,
6	Mieszanina paków β (24) + γ (52)	,,	,,	,,	,,	słaba	b. słaba
7	,, 30% paku α + 70% oleju	,,	,,	,,	b. dobra	b. dobra	b. dobra
8	,, 60% paku β + 40% oleju	,,	,,	,,	dobra	dobra	słaba
9	Pak γ w 100°.	dobra	słaba	słaba	słaba	słaba	,,
10	,, γ w 80°.	b. dobra	b. dobra	b. dobra	b. dobra	—	—
11	Miesz. 85% paku (24% α+52%γ)+15% oleju	,,	,,	,,	,,	b. dobra	dobra
12	Smoła siarkowana w 110°	,,	dobra	,,	,,	—	,,
13	Smoła utleniona	,,	b. dobra	,,	,,	—	,,

4) Większość ziarn mineralnych obmyta w zupełności z lepiszcza, — przyczepność słaba.

Określając więc przyczepność zapomocą metody tylko co przytoczonej, widać na tablicy 3, że pak α znacznie przyczynia się do spotęgowania przyczepności; inne składniki paku, względnie smoły wykazują przyczepność normalną, zależną li tylko od samego charakteru i składu materiału kamiennego.

c) Ciągliwość poszczególnych gatunków smół.

Jeżeliby teraz chodziło o dalsze porównanie właściwości fizycznych, otrzymanych przez nas smół, względnie ich części składowych, to należałoby może w pierwszym rzędzie uwzględnić wytrzymałość na ciśnienie, ciągnienie, oraz penetrację próbek sporządzonych z tych smół zmieszanych pod ciśnieniem z odpowiednio dobranym materiałem mineralnym[3]) o grubości ziarn np. od 0 do 2 *mm*, tworząc mieszaninę mineralną o najmniejszej wolnej przestrzeni, a mianowicie:

60% wag. ziarn o wielkości 2,0 — 0,6 *mm*
20% ,, ,, ,, ,, 0,6 — 0,2 *mm*
20% ,, ,, ,, ,, 0,2 — 0,075 *mm*.

Do 100 części tej mieszaniny należy dodać 20 części wypełniacza jakiegokolwiek, najlepiej bazaltowego, o wielkości ziarn od 0,0 do 0,075 *mm* (sito syst. ameryk. Nr 200). Jako lepiszcze mogłyby służyć dla porównania różne smoły drogowe, oraz jak już wyżej wspomniano, smoły przez nas otrzymane z poszczególnych składników paku (tablica 4) w ilości np. 10 do 12% w stosunku do minerału.

[3]) Teer u. Bitumen 33, 151, (1935).

Ponieważ zaś z wykonywanych przez Knippinga[4]) na różnych próbkach pomiarów ciśnienia, penetracji i ciągliwości, najbardziej jaskrawy i charakterystyczny pomiar właściwości lepiszcza wykazywała zwykle próba na ciągnienie masy, przeto i my w naszych pomiarach główny nacisk kladliśmy na oznaczenie ciągliwości poszczególnych gatunków smół przez nas zrobionych, wzorując się z drugiej strony na własności ciągliwości asfaltów, które są tym bardziej poszukiwane i cenione, im wyższa jest ich ciągliwość oczywiście w tej samej temperaturze.

Oznaczenie i porównanie różnych gatunków smół pod względem ciągliwości byłoby wskazane i z tego pnuktu widzenia, że ta właściwość może najbardziej zależna jest od lepkości względnie elastyczności danego lepiszcza. Ponieważ zaś z drugiej strony lepkość jest funkcją siły kohezji cząsteczek lepiszcza, przeto im większa jest ta siła, tym powinna być wyższa elastyczność, a więc i ciągliwość danego lepiszcza.

Lecz o ile określanie ciągliwości poszczególnych asfaltów jest powszechnie stosowane i wprowadzone do metod ich badań, o tyle wprowadzenie na stałe badania tej właściwości różnych gatunków smół drogowych w praktyce napotykałoby na wielkie trudności i niedogodności pomiarowe. Możnaby np. wprowadzić metodę oznaczania ciągliwości smół zgodnie z Knippingem w mieszaninenie z ciałami mineralnemi, lecz tu właśnie mogą być w pomiarach w praktyce duże niedokładności, ze względu na trudność stałego otrzymywania masy bitumicznej precyzyjnie jednorodnej przy skomprymowaniu jej pod jednym i tym samym ciśnieniem.

[4]) Teer u. Bitumen. l. c.

Ażeby sobie tę sprawę nieco ułatwić, zamierzaliśmy opracować metodę bezpośredniego mierzenia ciągliwości wyżej już omówionych smół, starając się w każdym razie wzorować na metodzie określania ciągliwości asfaltów przy pomocy duktylometru. Lecz z uwagi na to, że foremek metalowych tego przyrządu nie można całkowicie wypełnić smołą jak przy asfaltach, ponieważ każda smoła w pokojowej temperaturze przy takim wykonaniu pomiaru przykleiłaby się do dna aparatu, przeto najpierw wypełniliśmy te foremki dla naszych celów cementem, który następnie po stwardnięciu i po wyjęciu z foremki został ostrożnie i równo przecięty w najwęższym miejscu, dając po powtórnym włożeniu go do foremek metalowych pewną wolną przestrzeń na całej swojej grubości. Wykonaliśmy parę egzemplarzy takich przekrojonych cementowych ósemek, które po powtórnym włożeniu ich do właściwych foremek metalowych miały przestrzenie wolne w najwęższym miejscu równe 5 lub 3 *mm*.

Te wolne przestrzenie można wypełniać odpowiednią smołą celem określenia jej ciągliwości. Ale i w tym wypadku konsystencja smół celem ich porównania musiała być odpowiednio przystosowana do aparatu i temperatury pomiaru, ażeby przy tych pomiarach smoły te mogły się dać wyciągnąć na cienką i wyraźną nitkę. Lecz przy pierwszych pomiarach nitki takie przy stałym wyciąganiu częściowo się jeszcze przyklejały do dna skrzyni duktylometru, dopiero przeprowadzenie pomiaru ciągliwości naszych smół w środowisku stężonego roztworu soli kuchennej we wodzie dawało wyniki dodatnie; smoła wyciągała się równomiernie bez przeszkód na cienką nitkę od początku pomiaru aż do jej całkowitego zerwania. Wykonano cały szereg pomiarów ciągliwości z różnymi gatunkami smół w 25°. Długość wyciągniętej nitki również była zależna w każdym przypadku od ilości smoły wziętej; im smoły było więcej tym nitki odpowiednio otrzymywano dłuższe. Wykonaliśmy dla każdego gatunku smoły po kilka pomiarów, z których następnie wyliczaliśmy średnie ciągliwości tych smół, co nam dawało możność wykonywania wykresów ciągliwości w zależności od zmiany składowych części w tych smołach.

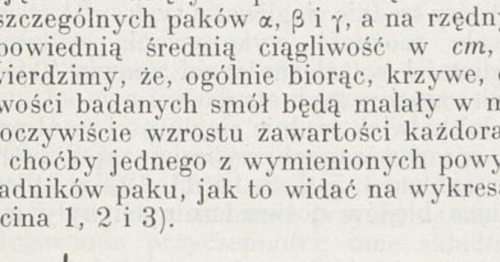
Jakkolwiek średnie ciągliwości smół przez nas spreparowanych wyliczone są z pomiarów (tablice 4, 5, 6, 9, 10, 11, 12), w których granice błędów doświadczalnych były może

TABLICA 4

Lp.	Gatunek smoły	% paku			Ilość smoły w *g*:	Ciągl. w *cm*.	Ciągliwość średnia
		α	β	γ			
1	Smoła pr. „O"—80% paku+20% oleju . .	19,2	19,2	41,6	0,6	25,5	
2	Smoła pr. „O"—80% paku+20% oleju . .	19,2	19,2	41,6	0,7	26,0	
3	Smoła pr. „O"—80% paku+20% oleju . .	19,2	19,2	41,6	0,8	28,0	26,5
4	I. Sm. A_1—78% paku+2% paku α+20% oleju	20,8	18,8	40,4	0,7	28,0	
5	Sm. A_1—78% paku+2% paku α+20% oleju	20,8	18.8	40,4	0,7	28,5	
6	Sm. A_1—78% paku+2% paku α+20% oleju	20,8	18,8	40,4	0,8	32,5	
7	Sm. A_1—78% paku+2% paku α+20% oleju	20,8	18,8	40,4	0,8	33,0	30,5
8	Sm. B_1—76% paku+4% paku α+20% oleju	22,3	18,3	39,4	0,7	30,5	
9	Sm. B_1—76% paku+4% paku α+20% oleju	22,3	18,3	39,4	0,8	31,5	31,0
10	Sm. C_1—74% paku+6% paku α+20% oleju	23,8	17,8	38,4	0,7	19,0	
11	Sm. C_1—74% paku+6% paku α+20% oleju	23,8	17,8	38,4	0,8	19,5	
12	Sm. C_1—74% paku+6% paku α+20% oleju	23,8	17,8	38,4	0,9	22,0	20,0
13	II. Sm. A_2—78% paku+2% paku β+20% oleju	18,8	20,8	40,4	0,6	28,0	
14	Sm. A_2—78% paku+2% paku β+20% oleju	18,8	20,8	40,4	0,7	31,0	29,5
15	Sm. B_2—76% paku+4% paku β+20% oleju	18,3	22,3	39,4	0,7	24,0	
16	Sm. B_2—76% paku+4% paku β+20% oleju	18,3	22,3	39,4	0,7	25,0	24,5
17	Sm. C_2—74% paku+6% paku β+20% oleju	17,8	23,8	38,4	0,6	23,0	
18	Sm. C_2—74% paku+6% paku β+20% oleju	17,8	23,8	38,4	0,7	25,0	24,0
19	III. Sm. A_3—78% paku+2% paku γ +20% oleju	18,6	18,6	42,8	0,7	21,0	21,0
20	Sm. B_3—76% paku+4% paku γ+20% oleju	18,0	18,0	44,0	0,7	21,0	21,0
21	Sm. C_3—74% paku+6% paku γ+20% oleju	17,5	17,5	45,0	0,6	16,0	—
22	Sm. C_3—74% paku+6% paku γ+20% oleju	17,5	17,5	45,0	0,7	16,5	16,5

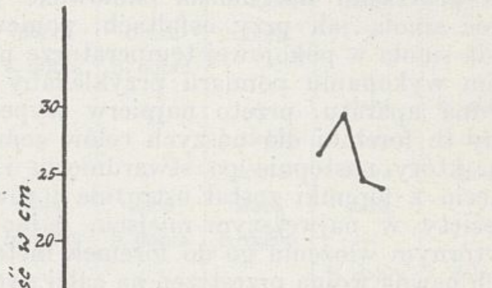
również dość duże (dochodziły niekiedy do 10%) to jednak z drugiej strony zestawienia tych średnich dla poszczególnych smół wyraźnie wykazywały wahania ciągliwości, o które nam zasadniczo chodziło i których porównanie między sobą było głównym naszym zadaniem przy pomiarze ciągliwości smoły. Ponieważ zaś ze zmianą ciągliwości smoły, jak już powyżej wspomniano, możnaby ściśle połączyć sprawę zmiany siły kohezji, która może najbardziej charakteryzuje właściwość elastyczności, względnie lepkości lub kleistości smoły, przeto rozważanie i analiza tych ciągliwości pozwoli nam wyciągnąć nawet pewne wnioski o jakości porównywanych smół.

Jeżeli powyższe dane ciągliwości poszczególnych gatunków smół postaramy się przedstawić graficznie w postaci krzywych, oznaczając na odciętych procentową zawartość poszczególnych paków α, β i γ, a na rzędnych odpowiednią średnią ciągliwość w *cm*, to stwierdzimy, że, ogólnie biorąc, krzywe, ciągliwości badanych smół będą malały w miarę oczywiście wzrostu zawartości każdorazowo choćby jednego z wymienionych powyżej składników paku, jak to widać na wykresach (rycina 1, 2 i 3).



Rycina 1. (Tablica 4).

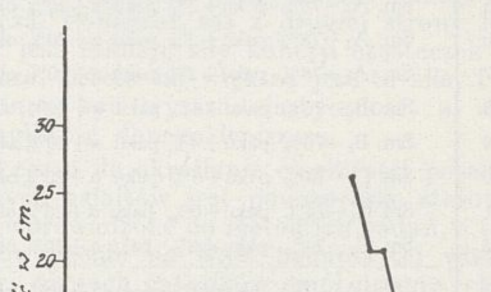
Dobre właściwości w naszych pomiarach pod względem ciągliwości wykazuje, jak widać z wykresów, normalna smoła preparowana, składająca się z oleju smołowego (20%) i normalnego paku brykietowego (80%), który średnio zawiera 24% paku α, 24% paku β i 52% paku γ. Ponieważ normalna nasza smoła wzięta do pomiarów składa się z 80% paku brykietowego i 20% oleju, przeto po przeliczeniu na całość smoły — paku α i β wypadnie po 19,2%, a paku γ — 41,6%. Zmiana w smole naszej któregokolwiek ze składników paku wpływa na zmianę ciągliwości. Powiększenie ilości paku γ ponad przeciętną zawartość wpływa ujemnie na ciągliwość smoły. Powiększenie zawartości paków α i β początkowo wpływają na powiększenie ciągliwości, a następnie na stopniowe



Rycina 2. (Tablica 4).

obniżenie. Smoła, w której się znajduje około 23% paku α wykazuje, jak widać z powyższych wykresów, najlepszą właściwość pod względem pomiaru ciągliwości. Dla paku β maksymalna ciągliwość smoły znajduje się nieco poniżej 23% jego zawartości.

Przejdziemy obecnie do pomiaru ciągliwości smoły, w której zwiększenie jednego ze składników paku brykietowego, np. paku α



Rycina 3. (Tablica 4).

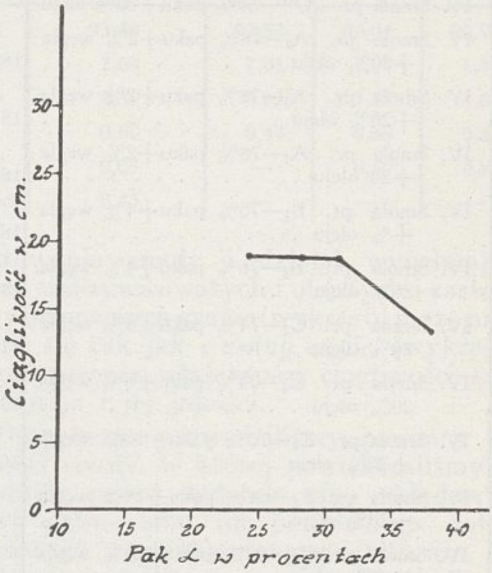
można osiągnąć nie przez bezpośrednie dodanie, jak wyżej, lecz zapomocą ogrzewania smoły w autoklawie pod ciśnieniem, do ok. 245° [5]). W tym celu, ze względu na wyraźny pomiar, wzięliśmy smołę gęstą destylowaną, wolną od składników destylujących do 240°, o zawartości *wolnego węgla* 24,3%. Oznaczmy tę smołę przez D_I. Jeżeli smołę D_I ogrzejemy w autoklawie do 245°, to otrzymamy smołę D_{II} o zawartości *wolnego węgla* 28,2%. Powtórne ogrzanie dało smołę D_{III} o zawartości *wolnego węgla* 30,9%, a potrójne — D_{IV} o ilości *wolnego węgla* 37,8%.

Tablica pomiarów ciągliwości tych smół przedstawia się w sposób następujący:

TABLICA 5

Lczba pomiaru	Smoła destylowana	% paku α	Ilość smoły w g	Ciągliwość w cm	Ciągliwość średnia
23	D_I	24,3	0,7	17,5	—
24	„	24,3	0,7	18,0	—
25	„	24,3	0,7	19,0	—
26	„	24,3	0,8	20,0	19,0
27	„	24,3	0,8	21,0	—
28	D_{II}	28,2	0,7	18,0	—
29	„	28,2	0,8	19,0	—
30	„	28,2	0,8	20,0	19,0
31	D_{III}	30,9	0,7	19,5	—
32	„	30,9	0,7	19,0	—
33	„	30,9	0,7	18,0	18,8
34	D_{IV}	37,8	0,6	12,5	—
35	„	37,8	0,7	14,5	13,5

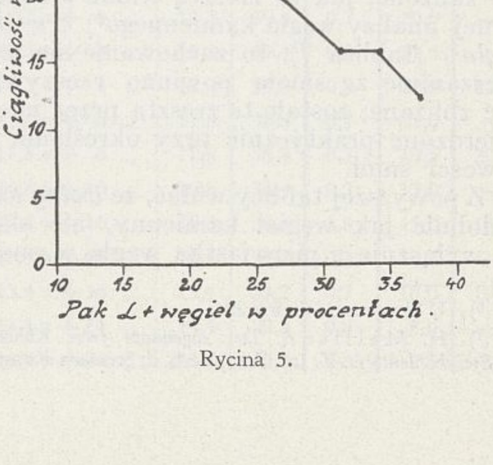
Pomiary oznaczenia ciągliwości tych ostatnich smół przedstawia graficznie wykres 4. Krzywa przy zawartości paku α od 24% do 30% opada stopniowo; po przekroczeniu zaś 30% zawartości paku α, spadek tej krzywej następuje gwałtowniej, co dowodzi znacznego już pogorszenia smoły. Porównując zaś obecną smołę destylowaną o zawartości 24,3% paku α z omówioną przez nas poprzednio smołą preparowaną o zawartości 19,2% paku α, widzimy, że krzywe ciągliwości mają swoje maksymum przy zawartości paku np. od 18 do 24% niezależnie od tego, w jaki sposób on został otrzymany w smole. Zawartość paku α poniżej 18%, oraz powyżej 24% powoduje większe obniżenie krzywej ciągliwości, przy czym do zawartości ok. 30% spadek jest stosunkowo nieznaczny, zaś dalej następuje bardziej gwałtownie. Równowaga więc układu składników α, β i γ w smole zostaje wyraźnie zachwiana, krzywa ciągliwości dąży do całkowitego zaniku, co pociąga za sobą również i zmniejszenie w smole siły kohezji, która oczywiście jest ściśle związana ze spójnością cząsteczek, a więc i z ciągliwością danego lepiszcza.



Rycina 4.

Również to samo zjawisko zauważymy, jeżeli do smoły normalnej przez nas preparowanej będziemy dodawać zamiast paku α— odpowiednio zmielony, przechodzący przez sito Nr. 200 amer. A. S. T. U., węgiel kamienny (tablica 6).

Jak widać z powyższej tablicy przy sumie zawartości paku wraz z węglem do ok. 22% krzywa ciągliwości wzrasta, po czym następuje stopniowy jej spadek analogicznie do krzywej ciągliwości smoły przy zawartości samego w niej tylko *wolnego węgla* (wykres 5):



Rycina 5.

[5]) E. Bierling. *Vom freien Kohlenstoff im Steinkohlenteer*. Kolloid—Z. **72**, (1935), z. 1.

TABLICA 6

Lp.	Gatunek smoły mieszanka z węglem	% paku α + węgiel	β	γ	Ilość smoły w g	Ciągliwość w *cm*	Ciągliwość średn.
	IV. Smoła pr. „O"—80% paku+20% oleju	19,2 α	19,2	41,5	—	—	26,5
36	IV. Smoła pr. A_1—78% paku+2% węgla +20% oleju	18,8 α + 2 węgla	18,8	40,4	0,6	27,0	—
37	IV. Smoła pr. A_1—78% paku+2% węgla +20% oleju	18,8 α + 2 „	18,8	40,4	0,7	31,5	—
38	IV. Smoła pr. A_1—78% paku+2% węgla +20 oleju	18,8 α + 2 „	18,8	40,4	0,8	33,0	30,5
39	IV. Smoła pr. B_1—76% paku+4% węgla +% oleju	18,3 α + 4 „	18,3	39,4	0,7	27,0	—
40	IV. Smoła pr. B_1—76% paku+4% węgla 20% oleju	18,3 α + 4 „	18,3	39,4	0,7	28,0	27,5
41	IV. Smoła pr. C_1—74% paku+6% węgla 20% oleju	17,8 α + 6 „	17,8	38,4	0,7	24,5	—
42	IV. Smoła pr. C_1—74% paku+6% węgla 20% oleju	17,8 α + 6 „	17,8	38,4	0,7	23,5	24,0
43	IV. Smoła pr. E_1—70% paku+10% węgla +20% oleju	16,8 α + 10 „	16,8	36,4	0,7	20,0	20,0
44	IV. Smoła pr. F_1—64% paku+16% węgla +20% oleju	15,4 α + 16 „	15,4	33,2	0,7	16,0	16,0
45	IV. Smoła pr. G_1—60% paku+20% węgla +20% oleju	14,4 α + 20 „	14,4	31,2	0,7	16,0	16,0
46	IV. Smoła pr. H_1—56% paku+24% węgla +20% oleju	13,4 α + 24 „	13,4	29,2	0,7	13,0	—
47	IV. Smoła pr. H_1—56% paku+24% węgla +20% oleju	13,4 α + 24 „	13,4	29,2	0,7	12,5	12,5

Należy tu również podkreślić, że przy mieszaninie zawartości *wolnego węgla* wraz z miałem węglowym, krzywa ciągliwości zachowuje się prawie tak samo, jak przy samym *wolnym węglu* (wykresy 1, 4 i 5).

Wogóle można powiedzieć na zasadzie wyżej wykonanych pomiarów, że zmiana zawartości zmielonego węgla kamiennego w smole wpływa na zachowanie się jej przy określaniu ciągliwości, prawie tak samo, jak odpowiednia zmiana zawartości *wolnego węgla* niezależnie od tego, czy został on domieszany do smoły, czy też wytworzony w smole przy ogrzewaniu pod ciśnieniem.

Nic w tym dziwnego, bo jeżeli weźmiemy pod uwagę, że ciała te nietylko swoim charakterem, lecz również i składem są do siebie zbliżone, jak to zresztą widać z elementarnej analizy węgla kamiennego[6]) i *wolnego węgla*[7]) (tablica 7), to zachowanie się ich w mieszaninie ze smołą powinno rzeczywiście być zbliżone; zostało to zresztą przez nas potwierdzone praktycznie przy określaniu ciągliwości smół.

Z powyższej tablicy widać, że *wolny węgiel* podobnie jak węgiel kamienny, nie składa się wyłącznie z pierwiastka węgla w znaczeniu chemicznym, lecz oprócz niego znajdują się tam jeszcze inne pierwiastki, jak wodór, tlen, azot, siarka itp., które tworzą wraz z węglem mieszaninę skomplikowanych wysoko molekularnych związków organicznych, stanowiących fazę rozproszoną i równomiernie rozdzieloną w mieszaninie fazy rozpraszającej najrozmaitszych ciał oleistych smoły z węgla kamiennego.

TABLICA 7

	Węgiel kamienny %	*Wolny węgiel* nierozpuszczalny w benzolu %	w zasadach pirydynowych %
C	od 75 — 93	91,91	93,40
H	„ 4 — 6	3,14	2,60
O	„ 4 — 15	2,74	2,30
S	„ 0,8 — 2	0,70	0,60
N	„ 0,8 — 1,8	0,87	0,65

Cząsteczki tej fazy rozproszonej składają się, jak wspomniano z mieszaniny najrozmaitszych ciał, które z jednej strony wychodzą z układu ciał oleistych fazy rozpraszającej, stopniowo przechodzą przez układ ciał ultramikroskopowych, aż do układu cząsteczek o wyraźnym charakterze ciała płatkowatego. W. T i e t z e[8]) wykazał, że niezmier-

[6]) U l l m a n n. Steinkohle.

[7]) H. M a l l i s o n. *Der sogenante freie Kohlenstoff der Steinkohlentters.* Z. Int. Stän. Verb. d. Strassen-Kongresse.

[8]) Asphalt u. Teer, Strassenb. 33, 718, (1933).

nie małe cząsteczki w smole również nazywane ultramikronami, stopniowo i równomiernie przechodzą w większe cząsteczki *wolnego węgla*. To rzeczywiście zgadza się z poglądem równomiernego i stopniowego przejścia układu cząsteczek niżej molekularnych ciał oleistych fazy rozpraszającej smoły w medium cząsteczek płatkowatych wysoko molekularnych.

Ten więc nieprzerwany łańcuch wysokomolekularnych rozproszonych ciał, który z jednej strony sięga i przechodzi w fazę rozpraszających ciał oleistych, z drugiej— w wyraźne cząsteczki o charakterze płatkowatym możnaby praktycznie podzielić na żywicowate cząsteczki częściowo rozpuszczalne w niektórych rozpuszczalnikach, czyli tak zwany pak α_1, oraz na zupełnie nierozpuszczalne ciała płatkowate, tj. na tak zwany pak α_2. Tak zwane żywicowate ciała, nadające smole jej właściwą kleistość, nierozpuszczalne są w rozpuszczalnikach o niskim napięciu powierzchniowym, np. w benzenie (27,7 *dyn*), rozpuszczalne są natomiast w zasadach pirydynowych (34,9 *dyn*) i anilinie (42,5 *dyn*), których napięcie powierzchniowe zbliżone jest do napięcia powierzchniowego samej smoły. Te ostatnie rozpuszczalniki wydzielają więc ze smoły tylko całkiem nierozpuszczalne cząsteczki (pak α_2), które posiadają skład i właściwości prawie zupełnie zbliżone do składu ciał w rodzaju sadzy (tablica 8) i odgrywają w smole drogowej rolę rusztowania, względnie działają przy budowie dróg wypełniająco. Ponieważ zaś węgiel kamienny zmielony, jak wyżej wykazaliśmy, jest zbliżony nieco swymi właściwościami do tak zupełnie nieprawidłowo zwanego *wolnego węgla*, przeto nic dziwnego, że będzie on również odgrywał rolę rusztowania smoły i działał wypełniająco wobec ciał żywicowatych i oleistych i zastosowany do pewnych granic (wykres 5) może przyczynić się tak jak i *wolny węgiel* (wykres 1) do polepszenia właściwości ciągliwości smoły, a więc i jej jakości.

TABLICA 8

	Wolny węgiel nierozpuszczalny w zasadach pirydynowych %	Sadze amerykańskie z gazu %	Sadze wytwarzane w lampach (kopeć) %	Sadze z drzewnika %
C	93,40	92,53	89,64	92,99
H	2,60	1,01	1,34	1,47
O	2,30	6,03	7,84	4,08
S	0,60	0,44	0,68	0,50
N	0,65	—	0,50	0,87
popiół	0,45	—	—	—

Dotychczas prowadziliśmy pomiary ciągliwości smoły, w której powiększaliśmy jej składniki przez dodatek albo składowych części paku, albo im pokrewnego dobrze zmielonego węgla kamiennego (sito am. Nr. 200) i stwierdziliśmy, że we wszystkich wypadkach smoła przy określaniu tej ciągliwości zachowywała się mniej więcej podobnie. Należałoby więc teraz skonstantować, jak się ta smoła zachowa gdy zamiast *wolnego węgla* względnie węgla kamiennego zaczniemy dodawać do niej np. drobno zmielonego, przechodzącego przez sito amer. Nr. 200 marmuru, który jest często stosowany w budownictwie dróg smołowych jako wypełniacz (tablica 9):

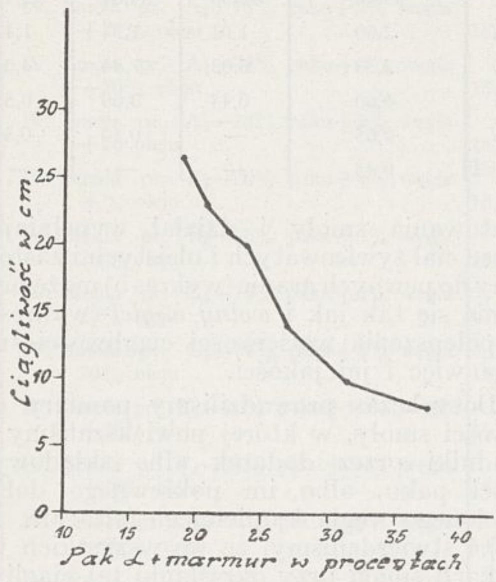
Jakkolwiek przyczepność smoły do marmuru jest naogół dobra (tablica 3), to jednak z przebiegu spadku krzywej ciągliwości tej smoły (wykres 6) widać, że spadek jej

TABLICA 9

Lp.	Gatunek smoły: mieszanka z marmurem	% paku			Ilość smoły *g*	Ciągliwość w *cm*	Ciągliwość średnia
		α + marmur	β	γ			
	Smoła pr. „O"—80% paku+20 oleju	19,2 α	19,2	41,6	—	—	26,5
48	V. „ „ A_5—78% paku+ 2% marmuru+20% oleju . .	18,8 α+ 2 m.	18,8	40,4	0,7	23,0	—
49	„ „ A_5—78% „ + 2% „ +20% „ . .	18,8 α+ 2 „	18,8	40,4	0,8	23,5	23,0
50	„ „ B_5—76% „ + 4% „ +20% „ . .	18,3 α+ 4 „	18,3	39,4	0,7	20,0	—
51	„ „ B_5—76% „ + 4% „ +20% „ . .	18,3 α+ 4 „	18,3	39,4	0,8	21,5	—
52	„ „ B_5—76% „ + 4% „ +20% „ . .	18,3 α+ 4 „	18,3	39,4	0,8	22,0	21,0
53	„ „ C_5—74% „ + 6% „ +20% „ . .	17,8 α+ 6 „	17,8	38,4	0,7	21,0	—
54	„ „ C_5—74% „ + 6% „ +20% „ . .	17,8 α+ 6 „	17,8	38,4	0,7	19,5	20,0
55	„ „ E_5—70% „ +10% „ +20% „ . .	16,8 α+10 „	16,8	36,4	0,7	13,0	—
56	„ „ E_5—70% „ +10% „ +20% „ . .	16,8 α+10 „	16,8	36,4	0,8	15,0	14,0
57	„ „ F_5—64% „ +16% „ +20% „ . .	15,4 α+16 „	15,4	33,2	0,7	10,5	—
58	„ „ F_5—64% „ +16% „ +20% „ . .	15,4 α+16 „	15,4	33,2	0,7	10,0	10,0
59	„ „ H_5—56% „ +24% „ +20% „ . .	13,4 α+24 „	13,4	29,2	0,8	8,0	—
60	„ „ H_5—56% „ +24% „ +20% „ . .	13,4 α+24 „	13,4	29,2	0,8	7,5	8,0

jest odrazu równomierny i nieco odmienny od spadku krzywej ciągliwości smoły, np. z węglem.

Widać już wyraźnie wpływ obcego ciała na smołę. Nieco gwałtowniej przebiega spadek

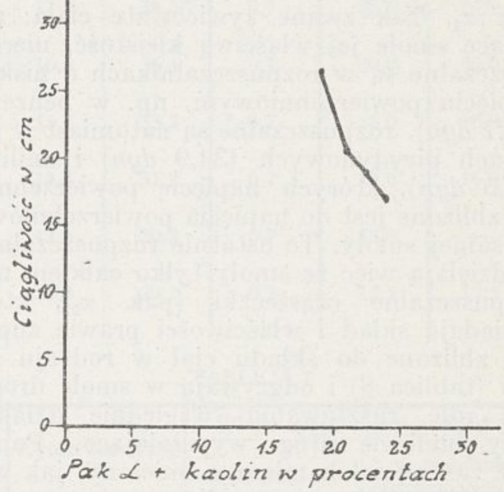


Rycina 6.

krzywej ciągliwości smoły przy domieszce kaolinu (tablica 10):

Większy spadek krzywej ciągliwości smoły w mieszance z kaolinem (wykres 7) w porównaniu do krzywej spadku ciągliwości smoły z marmurem, należałoby wytłumaczyć najprawdopodobniej gorszą właściwością przyczepności smoły do kaolinu, co pociąga za sobą zmniejszenie kleistości cząsteczek całości gatunku smoły. Jeślibyśmy oznaczali teraz ciągliwość smół siarkowanych, które się tak zagranicą przez pewien czas zaczęły rozpowszechniać w budownictwie dróg smołowych, to zobaczymy z pomiarów (tablica 11) i wykresu 8, że siarka nie bardzo korzystnie wpływa na wyżej oznaczoną właściwość fizyczną smoły.

Siarkowanie smoły było uskuteczniane w ten sposób, że odważano dokładnie poszczególne ilości paku, oleju i siarku i stopniowo rozpuszczano całość w temperaturze ok. 110° do otrzymania jednorodnej mieszaniny. Z wykresu widać, że krzywa ciągliwości tej smoły spada szybko w dół, a więc siła



Rycina 7.

TABLICA 10

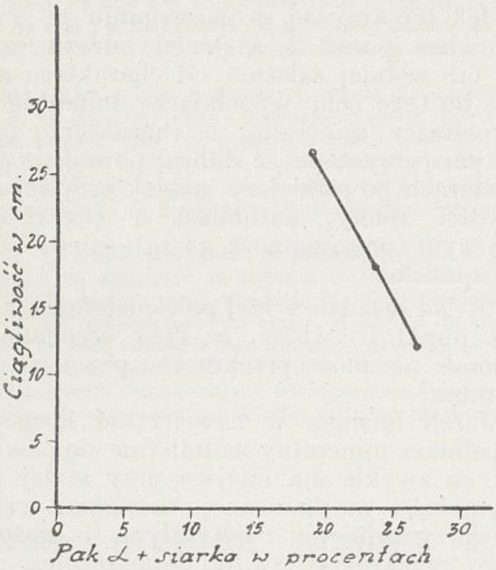
Lp.	Gatunek smoły: mieszanka z kaolinem	% paku α kaolin	β	γ	Ilość smoły g	Ciągliwość w cm	Ciąfliwość średnia
	Smoła pr. „O"—80% paku+20% oleju	19,2 α	19,2	41,6	—	—	26,5
61	VI. „ „ A_6—78% paku+2% kaolinu+20% oleju . .	18,8 α + 2 k.	18,8	40,4	0,7	21,0	—
62	„ „ A_6—78% „ +2% „ +20% „ . .	18,8 α + 2 „	18,8	40,4	0,7	20,0	20,5
63	„ „ B_6—76% „ +4% „ +20% „ . .	18,3 α + 4 „	18,3	39,4	0,7	18,0	—
64	„ „ B_6—76% „ +4% „ +20% „ . .	18,3 α + 4 „	18,3	39,4	0,8	20,0	19,0
65	„ „ C_6—74% „ +6% „ +20% „ . .	17,8 α + 6 „	17,8	38,4	0,8	17,5	—
66	„ „ C_6—74% „ +6% „ +20% „ . .	17,8 α + 6 „	17,8	38,4	0,7	16,5	17,0

TABLICA 11

Lp.	Gatunek smoły: smoła siarkowana	% paku α + siarka	β	γ	Ilość smoły w g	Ciągliwość w cm	Ciągliwość średnia
	Smoła pr. „O" — 80% paku + 20% oleju	19,2 α	19,2	41,6	—	—	26,5
67	„ siar. S_1 — 74% „ + 20% „ + 6% siar. . .	17,8 α + 6 S	17,8	38,4	0,7	17,0	—
68	„ „ S_1 — 74% „ + 20% „ + 6% „ . .	17,8 α + 6 S	17,8	38,4	0,8	19,5	18,0
69	„ „ S_2 — 70% „ + 20% „ + 10% „ . .	16,8 α + 10 S	16,8	36,4	0,7	11,5	—
70	„ „ S_2 — 70% „ + 20% „ + 10% „ . .	16,8 α + 10 S	16,8	36,4	0,8	13,0	12,0

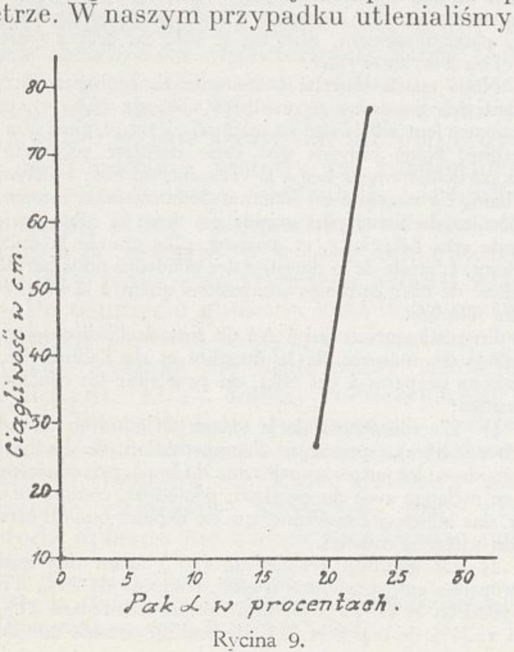
międzycząsteczkowej kohezji smoły jakby ulegała znacznemu pogorszeniu.

Wprost odwrotnie zachowuje się nasza smoła preparowana, składająca się z 80%



Rycina 8.

paku brykietowego i 20% oleju smołowego, jeżeli ją będziemy ogrzewać do 110⁰ i przepuszczać przez nią w tej temperaturze powietrze. W naszym przypadku utlenialiśmy tę



Rycina 9.

smołę w ciągu 8 *godz.* Ciągliwość tej smoły przed i po doświadczeniu przedstawia tablica 12, oraz wykres 9:

Jak widać z wykresu, wzrost ciągliwości smoły utlenionej idzie w parze również ze wzrostem innych właściwości tej smoły przy stosowaniu jej w praktyce do budowy dróg smołowych. Odporność jej na wpływy atmosferyczne i na wilgoć znana jest i ceniona za granicą. Jeżeli zaś nigdzie nie rozpowszechniła się praktycznie w takiej ilości, jak należałoby tego oczekiwać, to najprawdopodobniej wzrost ceny jej jest widocznie nieproporcjonalny do polepszenia jej właściwości fizycznych i chemicznych.

TABLICA 12

Lp.	Gatunek smoły: preparowana utleniona	% paku α + utlen.	β	γ	Ilość smoły w g	Ciągliwość w *cm*	Ciągliwość średnia
	Smoła pr. „O" — 80% paku + 20% oleju	19,2 α	19,2	41,6	—	—	26,5
71	„ „ „ — 80% „ + 20% utl.	23,5 α + utl.	—	—	0,7	80,0	—
72	„ „ „ — 80% „ + 20% „	23,5 α + „	—	—	0,6	73,0	75,5

Streszczenie.

Pak do brykietów można rozłożyć na pak α, pak β i pak γ. Ponieważ zachowanie się tych części składowych paku przy formowaniu brykietów według przypuszczeń Demanna[9]) ma być różne, przeto nasunęło się również pytanie, który z tych składników paku przy sklejaniu nawierzchni drogowej zapomocą smoły drogowej mógłby posiadać największe znaczenie, względnie jaką rolę w smole drogowej odgrywa pak α (*wolny węgiel*), oraz jakikolwiek wypełniacz?

Ażeby tego rodzaju zagadnieniem bliżej się zająć, oraz rolę *wolnego węgla* (pak α) i *wypełniacza* w smole nieco wyjaśnić, przygotowaliśmy specjalne gatunki smół preparowanych (tablica 4) i wykonaliśmy z nimi badania laboratoryjne na przyczepność do różnych kamieni, oraz cały szereg pomiarów ciągliwości, wychodząc z tego założenia, że zwłaszcza ciągliwość danego lepiszcza może najbardziej jest uzależniona od jego lepkości, względnie elastyczności. Z drugiej zaś strony, ponieważ lepkość jest funkcją siły kohezji cząsteczek lepiszcza, przeto im większa jest ta siła, tym powinna być wyższa elastyczność, a więc i ciągliwość, lepiszcza. Rozważania więc i porównania ciągliwości danych smół na zasadzie wyżej powiedzianego pozwolą nam wyciągnąć nawet pewne wnioski odnośnie jakości danego lepiszcza.

Reasumując więc powyżej powiedziane przy zestawieniu pomiarów ciągliwości, oraz

[9]) Brennstoff-Chem. 14. 121, (1933).

przyczepności smół przez nas specjalnie do tego celu przygotowanych, możnaby na podstawie wyników tych pomiarów powiedzieć, że:

1) Wzrost zawartości paku α (*wolny węgiel*) w smole przyczynia się do spotęgowania przyczepności; inne składniki paku oddzielnie lub w połączeniu ze smołą wykazują, tak jak i zresztą smoła drogowa, przyczepność normalną, zależną li tylko od samego charakteru i składu materiału kamiennego.

2) Smoła preparowana „O" specjalnie przygotowana i przystosowana do warunków pomiaru, a składająca się z oleju smołowego (20%) i normalnego paku brykietowago (80%), który zawiera średnio ok. 24% paku α, ok. 24% paku β i ok. 52% paku γ, wykazuje w porównaniu z wyszczególnionemi w tablicach pomiaru (tablica Nr. 4) gatunkami smół stosunkowo dobrą ciągliwość. Zawartość składników α i β w smole poniżej 18% i powyżej 24% powoduje obniżenie krzywej ciągliwości w porównaniu ze smołą normalną.

3) Powiększanie, względnie zmniejszanie któregokolwiek ze składników α, β i γ w smole preparowanej „O" wpływa dodatnio względnie ujemnie na zmianę jej ciągliwości w stałej temperaturze.

4) Smoła preparowana powyżej omawiana, w której się znajduje paku α i paku β po 18 do 24% (reszta paku γ i olej), wykazuje optimum właściwości pod względem ciągliwości.

5) Spadek krzywej ciągliwości tej smoły jest jeszcze nieznaczny przy zawartości paku α do ok. 30%, szybszy nieco przy zawartości jego do ok. 38%, natomiast po przekroczeniu tej ilości następuje jeszcze szybszy spadek krzywej; oczywiście, że ze spadkiem krzywej ciągliwości idzie w parze również prawdopodobnie stopniowy zanik siły kohezji w takiej smole.

6) Takie samo jak pod 5 zjawisko spadku krzywej ciągliwości smoły zachodzi, jeżeli zamiast paku α będziemy dodawać do smoły dobrze zmielony węgiel kamienny, przechodzący przez sito ameryk. Nr. 200 (wykres 5).

7) Zachowanie się w smole zwłaszcza paku α_2 (cząsteczki paku zupełnie nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach nietylko o niskim napięciu powierzchniowym, np. w benzenie, lecz również o wyższym, np. zasady pirydynowe, anilina itp.) i zmielonego węgla kamiennego jest prawie identyczne; odgrywają one w lepiszczu smołowym rolę rusztowania, względnie działają przy budowie dróg wypełniająco.

8) Wypełniacze smoły pochodzenia mineralnego wpływają na zachowanie się smoły pod względem ciągliwości nieco inaczej, niż *wolny węgiel*, względnie zmielony węgiel kamienny. Mianowicie krzywe ciągliwości smoły nie przechodzą tu tak jak przy *wolnym węglu*, względnie zmielonym węglu kamiennym przez maksymum (punkt 4), lecz spadek tej krzywej w porównaniu ze smołą normalną (punkt 2) zachodzi odrazu szybciej lub wolniej zależnie od charakteru użytego do tego celu wypełniacza mineralnego. Wypełniacz mineralny o charakterze zasadowym (przyczepność dobra) powoduje przy pomiarach powolniejszy spadek krzywej ciągliwości smoły, natomiast o charakterze kwaśnym (przyczepność gosza)—nieco szybszy spadek.

9) Na zasadzie wyżej powiedzianego (również punkt 5) widać, że ilość wypełniacza w smole nie może przekraczać pewnego maksymum.

Jeżeli bowiem w nawierzchni drogowej wypełniacz mineralny nadmiernie się powiększy, co zwykle ma miejsce przy małej wytrzymałości mechanicznej kamienia, względnie przy kamieniu zwietrzałym, to może on łatwo przekroczyć swoją dopuszczalną granicę jako wypełniacza w lepiszczu, a wtedy może się przyczynić do całkowitego zaniku ciągliwości środka bitumicznego, a więc i do całkowitego zaniku siły kohezji lepiszcza. Pociąga to za sobą zupełne zachwianie równowagi układu w nawierzchni (lepiszcze—materiał mineralny) co przyczynia się do rozpadu nawierzchni drogowej.

RESUME.

Le brai sec peut être décomposé en trois constituants: brai α, brai β et brai γ. Puisque, d'après Demann, ces constituants se comportent de manière différente lors du briquetage de la houille, la question s'est posée de savoir, lequel de ces constituants joue le rôle prépondérant dans l'agglomération des éléments d'une route goudronnée, et plus particulièrement, quel est le rôle du brai α (carbone libre) ou d'un autre filler.

Nous avons cherché à résoudre ce problème en préparant des goudrons réconstitués spéciaux (tab. 4), et en éprouvant leur adhésivité au matériel pierreux, ainsi que leur ductilité. Nous croyons que cette dernière propriété est plus particulièrement liée à la viscosité, ou bien à l'élasticité du liant. La viscosité est fonction de la cohésion interne des molécules du liant; plus grande est donc la cohésion, plus grande sera l'élasticité, et, partant, plus grande la ductilité du liant. L'étude de la ductilité des goudrons nous permettera donc de tirer certaines conclusions quant à la qualité des liants étudiés.

En résumant ce qui à été dit lors de la discussion des résultats des mésures de la ductilité et de l'adhésivité des goudrons preparés à cet effet, on peut tirer les conclusions suivantes:

1) L'acroissement de la teneur du goudron en brai α (carbone libre), provoque l'augmentation de l'adhésivité du goudron; les autres constituants du brais, pris séparément, ou en mélange avec du goudron, possèdent, comme ce dernier, une adhésivité moyenne, qui ne dépend que du caractère du matériel minéral.

2) Le goudron reconstitué („0") ayant des qualités appropriées aux conditions d'essai, composé de 20% d'huile de goudron et de 80% de brai normal (contenant 24% de brai α, 24% de brai β et 52% de brai γ), possède une ducti-

lité relativement bonne, si on la compare à celle des autres goudrons expérimentés.

3) Tout changement artificiel de la teneur du goudron en constituants α, β et γ est suivi d'une variation de sa ductilité.

4) La plus grande ductilité du goudron correspond à sa teneur en brai α et brai β de 18 à 24% chacun, le reste étant du brai γ et de l'huile. Aux teneurs en deçà ou au delà de ces limites correspondent des goudrons de ductilité plus petite.

5) Quant on fait augmenter la téneur du goudron en brai α, sa ductilité baisse—lentement d'abord, jusqu'à la teneur de 30%, plus vite jusqu'à la teneur de 38%; cette limite dépassée, la chute de la ductilité est très rapide (graphique 4). Il est évident, que la chute de la ductilité est accompagnée de la diminution de la cohésion interne du goudron.

6) Le même phénomène se produit, lorsqu'à la place du brai α on additionne au goudron un filler charbonneux très fin, passant au tamis américain N. 200 (graphique 5).

7) Le comportement du brai α, et surtout du brai α_2 (résidu du brai, insoluble non seulement dans des solvants à basse tension superficielle, comme le benzène, mais aussi dans les solvants à tension élevée, tels la pyridine, l'aniline etc.) est pratiquement identique à celui du filler charbonneux. Le rôle du „carbone libre" des goudrons pour routes est donc celui d'un „squelette" donnant de la rigidité à l'agrégat pierreux, dont il remplit les interstices.

8) Les fillers minéraux se comportent, au point de vue de leur influence sur la ductilité du goudron, d'une manière un peu différente que le „carbone libre", ou un filler charbonneux.

La courbe de ductilité en fonction du filler ajouté ne passe plus par un maximum, mais baisse à la moindre addition du filler, plus ou moins rapidement, selon la nature du filler ajouté.

Les fillers minéraux à caractère basique (bonne adhésivité) provoquent une chute de ductilité moins rapide que les fillers à caractère acide (adhésivité moins bonne).

9) On voit donc, que la teneur du goudron pour routes en filler—quel qu'il soit—ne doit pas dépasser une certaine limite supérieure.

Lorsque cette teneur augmante par trop, ce qui arrive surtout dans les agrégat formés de pierres à faible résistance mécanique, ou bien d'un matériel désagrégé par les agents atmosphériques, la limite est depassée, le liant perd toute ductilité, et la cohésion interne disparait. L'équilibre des éléments de la route (liant—matériel pierreux) est alors détruit, ce qui provoque sa détérioration profonde et complète.

Nowa metoda analizy kwasów odpadkowych z rafinacji olejów mineralnych II Oznaczenie wody.

Une nouvelle méthode d'analyse des déchets d'acides après le raffinage des huiles minérales II. Le dosage de l'eau

E. HOLZMAN i St. SUKNAROWSKI.

Laboratorium chemiczne rafinerii nafty w Jedliczu.

Nadeszło 31 grudnia 1936

Niedawno podano w *Przemyśle Chemicznym*[1]) metodę analizy kwasów odpadkowych, pochodzących z rafinacji olejów mineralnych, której zasada przedstawia się w ogólnych zarysach następująco: Kwas odpadkowy zawiera wolny, niezmieniony kwas siarkowy, sulfokwasy, następnie całą grupę dalszych składników organicznych, którą G u r w i t s c h[2]) określa nazwą gudronu, wreszcie wodę, małe ilości SO_2 i prawdopodobnie też małe ilości estrów kwaśnych lub obojętnych. W myśl podanej metody po zobojętnieniu kwasu odpadkowego ekstrahuje się gudron benzolem, który oprócz okludowanego oleju rozpuszcza zawarte w kwasie odpadkowym produkty reakcji do trwadego asfaltu włącznie. Po usunięciu gudronu zasadowy roztwór zadaje się kwasem solnym i z kwaśnego roztworzu, wyciąga się sulfokwasy alkoholem amylowym, który należy oddestylować w próżni dla uniknięcia termicznego rozkładu sulfokwasów. W pozostałym zaś roztworze wodnym, oznacza się kwas siarkowy przez strącenie chlorkiem barowym, przy czym metoda opisana nie uwzględnia bardzo małej ilości wolnego bezwodnika siarkawego. Zawarte ewentualnie estry rozkładają się podczas ogrzewania z ługiem, a organiczny składnik estrów przechodzi do benzolu razem z gudronem.

Po ogłoszeniu tej pracy, napotkaliśmy referat pracy B. M. R y b a k a i I. B l j u m i n a[3]), podającej również metodę analizy kwasów odpadkowych, którą raczej uważać należy za uzupełnienie metody opisanej w podręczniku H o l d e g o i B l e y b e r g a[4]). Zasadnicza różnica naszej metody w porównaniu z wymienionymi polega na tym, że pozwala ona na wydzielenie i oznaczenie sulfokwasów wprost, podczas gdy w wszystkich innych sposobach otrzymuje się zawartość tej grupy składników pośrednio z obliczenia.

W pierwszej części publikacji nie uwzględniono oznaczenia wody. Podany w podręczniku B l e y b e r g a i H o l d e g o sposób przez wydestylowanie wody z ksylolem daje wyniki nierzeczywiste, ponieważ wolny kwas siarkowy wobec substancji organicznej ulega w czasie destylacji redukcji z wydzeleniem

[1]) Przemys' Chem. 19, 148 (1935).

[2]) L. G u r w i t s c h: *Wissenschaftliche Grunglagen der Erdölverarbeitung*, wyd. 2. 1924, str. 320.

[3]) Chem. Zentr. 1934, II. 3880.

[4]) D. H o l d e: *Kohlenwasserstofföle u. Fette*, wyd. 7 1933, str. 433.

wody i bezwodnika kwasu siarkawego. W myśl równania: $H_2SO_4 = SO_2 + H_2O + O$ lub jeszcze dalej

1) $> CH - CH < + O = H_2O + > C = C <$

2) $RH + HR' + O = RR' + H_2O$ (Gurwitsch[5])

Redukcja ta może doprowadzić do całkowitego rozkładu kwasu siarkowego n. p. kwas odpadkowy o zawartości 29,29% H_2SO_4 wykazywał po destylacji z ksylolem zaledwie 0,136% H_2SO_4, nie można więc w kwasie odpadkowym oznaczać wody bezpośrednio, a tylko po uprzednim jego zobojętnieniu.

Opracowany przez nas sposób oznaczenia wody, z uniknięciem rozkładu kwasu odpadkowego podczas ogrzewania, przedstawia się następująco: około 10 *g* kwasu odpadkowego zadaje się 5 do 20 cm^3 wody zależnie od jakości i składu badanego kwasu. Kwasy płynne i zawierające dużo sulfokwasów łatwo rozpuszczają się w wodzie i w tym wypadku wystarcza dodatek 5 cm^3 wody. Kwasy zaś stałe o dużych ilościach gudronu wymagają większego dodatku wody. Po dodaniu do kwasu odpadkowego wymaganej ilości wody, miesza się dokładnie z 100 cm^3 ksylolu względnie benzolu aż prawie do zupełnego rozpuszczenia się kwasu odpadkowego. (Ewentualnie przy pomocy pręcika szklanego, a pręcik po wymieszaniu wyciera się kawałkiem wysuszonej bibuły, który wrzuca się do kolby). Prawie całkowicie przeprowadzony w roztwór kwas odpadkowy zadaje się odważoną ilością (ok. 15 *g*) chemicznie czystej bezwodnej sody[6]) a po dokładnym wymieszaniu z sodą oznacza się wodę przez destylację, sodę zaś zużytą do neutralizacji oznacza się w pozostałości. Dla określenia ilości wody, powstającej przy neutralizacji rozpuszcza się pozostałość po destylacji z ksylolem w większej ilości wody i przelewa do rozdzielacza, dodając benzolu. Po odstaniu wodny roztwór odpuszcza się do kolby miarowej, a roztwór benzolowy wymywa się ciepłą wodą do zaniku alkalicznej reakcji. Powstałą ewentualnie emulsję rozbija się dodatkiem alkoholu. Wszystkie wody użyte do wymywania dodaje się do kolby miarowej i dopełnia do marki, po czym w znanej objętości n.p. w 20 cm^3 tego roztworu po rozcieńczeniu wodą oznacza się sodę przez miareczkowanie 0,1 lub 0,5 *n HCl*. Z ilości sody zużytej do zobojętnienia oblicza się ilość wody, tworzącej się przy reakcji zobojętnienia: (jedna cząsteczka sody daje cząsteczkę wody).

[5]) l. c. str. 44.

[6]) Otrzymano ją przez prażenie kwaśnego węglanu sodowego wedle przepisu, podanego w książce L u n g e-B e r l a: *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, wyd. 7. 1921, tom I, str. 127.

Ostatecznie procentową zawartość wody w kwasie odpadkowym oblicza się według wzoru:

$$\%\ \text{wody} = (A - (B + X) \cdot 100) : D$$

w którym *A* oznacza ilość wody, otrzymanej przy destylacji z ksylolem, *B* ilość wody dodanej przed oznaczeniem, *X* wodę powstałą przy neutralizacji sodą, a *D* ilość wziętego do analizy kwasu odpadkowego.

Dla stwierdzenia czy w tych warunkach wydestylowuje cała woda t. zn. także i woda krystalizacyjna siarczanu względnie węglanu sody, przeprowadzono ślepą próbę przez oznaczenie wody w odważonej ilości kwasu siarkowego o znanym stężeniu, po dodaniu odważonej ilości chemicznie czystej bezwodnej sody. Wyniki były następujące:

	I	II
Ilość H_2SO_4 (22,61%) wzięta do analizy .	11,036 *g*	3,4495 *g*
skład tego kwasu { H_2SO_4 .	2,495 *g*	0,7799 *g*
skład tego kwasu { woda	8,541 *g*	2,6696 *g*
ilość dodanej sody . .	17,932 *g*	16,893 *g*
ilość wody otrzymanej metodą ksylolową .	9 cm^3	2,8 cm^3
do odmiareczkowania nadmiaru sody użyto 0,5 *n HCl*[7]) . . .	573,75 cm^3	605,7 cm^3
stąd nadmiar sody .	15,21 *g*	16,05 *g*
a ilość sody użytej do zobojętnienia . . .	2,722 *g*	0,843 *g*
ilość sody potrzebnej do zobojętnienia obliczona z H_2SO_4	2,70 *g*	0,843 *g*

Znając ilość sody użytej do neutralizacji można obliczyć ilość wody powstałej przy zobojętnieniu. W podanych wypadkach wytworzyły się następujące ilości wody:

I. $Na_2CO_3 : H_2O = 2{,}722 : x \quad x = 0{,}462\ g$

II. $Na_2CO_3 : H_2O = 0{,}843 : x \quad x = 0{,}1430\ g$

Na podstawie zawartości kwasu siarkowego w badanych roztworach otrzymujemy z obliczenia:

I. $H_2SO_4 : H_2O = 2{,}495 : x \quad x = 0{,}458\ g$

II. $H_2SO_4 : H_2O = 0{,}7799 : x \quad x = 0{,}143\ g$

a więc wyniki zgodne.

W obec tego całkowita ilość wody wynosi:

	I	II
zawartość wody w wziętym H_2SO_4 była .	8,541 *g*	2,6696 *g*
wody powstałej z neutralizacji, obliczonej z użytej sody . . .	0,462 *g*	0,1430 *g*
razem było wody: 1) z obliczenia . .	9,002 *g*	2,8126 *g*
2) z oznaczenia . .	9,00 *g*	2,80 *g*

[7]) Miareczkowano tylko 20 cm^3 roztworu, a podana ilość cm^3 *HCl* jest przeliczona na całą ilość roztworu.

Na podstawie tych wyników, zbliżonych prawie do teoretycznych można przyjąć, że w podanych warunkach ani siarczan ani węglan sodowy nie zatrzymuje wody krystalizacyjnej.

Opisaną powyżej metodą oznaczyliśmy wodę w wielu kwasach odpadkowych, a dla przykładu podajemy wyniki dla kwasów odpadkowych łatwo i trudno rozpuszczalnych we wodzie.

I. Kwas odpadkowy łatwo rozpuszczalny w wodzie był czwartym kwasem przy rafinacji lekkiego oleju z ropy bezparafinowej o wiskozie 4,20° *E* przy 20° *C*. Przy oznaczaniu wody w powyższym kwasie odpadkowym podaną metodą otrzymano następujące wyniki:

	I	II
Ilość kwasu odpadkowego (*D*) . .	15,01 *g*	10,13 *g*
ilość dodanej sody	11,027 *g*	10,5635 *g*
ilość dodanej wody (*B*)	5 cm^3	5 cm^3
ilość wody przy destylacji (*A*) . .	6,55 cm^3	6 cm^3
ilość cm^3 0,1 *n* HCl do zobojętnienia nadmiaru sody .	1110,24 cm^3	1372,38 cm^3
stąd nadmiar sody	5,8842 *g*	7,2736 *g*
ilość sody zużytej do zobojętnienia .	5,1428 *g*	3,2899 *g*
z zobojętnienia otrzymano wody (z obliczenia (*X*)	0,87 *g*	0,56 *g*
procent wody=$(A - (B + X) \cdot 100) : D$ . . .	4,53%	4,34%

Całkowita analiza tego kwasu wedle opracowanej przez nas metody dała następujące wyniki:

Zawartość	gudronu	6,05%
,,	sulfokwasów . .	71,57%
,,	wolnego H_2SO_4 .	17,40%
,,	wody (średnio) .	4,43%
	razem . .	99,45%

II. Jako kwas odpadkowy trudno rozpuszczalny we wodzie, wzięto do analizy pierwszy kwas, pochodzący z rafinacji ciężkiego oleju z ropy bezparafinowej, o wiskozie 29,5°*E* w 50°*C* a wyniki były następujące:

	I	II
lość kwasu odpadkowego (*D*)	9,94 *g*	9,92 *g*
ilość dodanej sody .	14,509 *g*	14,5955 *g*
ilość dodanej wody (*B*)	20 cm^3	20 cm^3
Otrzymano wody przy destylacji ksylolem (*A*)	21,25 cm^3	21,30 cm^3
soda zużyta do zobojętnienia	3,3840 *g*	3,3615 *g*
woda z reakcji zobojętnienia (*X*)	0,574	0,570 *g*
procent wody . . .	6,80%	7,33%

Skład badanego kwasu był następujący:

Zawartość	gudronu	54,47%
,,	sulfokwasów . . , .	8,24%
,,	wolnego kwasu siarkowego	31,52%
,,	wody (średnio) . . .	7,08%
	razem .	101,31%

Rybak i Bljumin[3]) oznaczają wodę w kwasie odpadkowym również po jego zneutralizowaniu, jednak roztworem ługu o znanym stężeniu i dodają nie ksylolu, lecz solwentnafty, przeprowadzając destylację w kolbie metalowej, którą przy destylacji ogrzewają 10 *min* do słabego żarzenia się. Przy użyciu sody jako środka zobojętniającego, otrzymuje się dobre wyniki oznaczenia wody w kwasach odpadkowych przy czym wystarcza powszechnie używana destylacja z ksylolem względnie z benzolem.

Podany sposób oznaczenia wody w kwasie odpadkowym, stanowi uzupełnienie ogłoszonej poprzednio metody analizy kwasów odpadkowych, która po tym dopełnieniu pozwala przeprowadzić całkowitą analizę kwasów odpadkowych.

Pani Dr. Oldze Geschwindównie dziękujemy uprzejmie za przeprowadzenie niektórych oznaczeń.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine neue Methode zur Untersuchung der Abfallsäuren der Mineralölraffination. II. Wasserbestimmung.

An Hand einer ausgearbeiteten und bereits veröffentlichen [1]) Methode zur Analyse der Mineralabfallsäuren wurde der Vollständigkeit halber die Bestimmung von Wasser bearbeitet. Die Bestimmung des Wassergehaltes der Abfallsäuren mittels direkter Destillation mit Xylol liefert unrichtige Resultate, da sich die freie Schwefelsäure in Anwesenheit von organischen Substanzen in der Wärme unter Bildung von Wasser reduziert.

Um diesem vorzubeugen, wird die Abfallsäure in Wasser und Xylol gelöst, danach mit wasserfreier Soda neutralisiert; erst dann wird wie gewöhnlich destilliert. Im Rückstand wird der Sodaüberschuss massanalytisch bestimmt und daraus die Menge des gebildeten Neutralisationswassers berechnet.

Der Wassergehalt der Mineralabfallsäure wird nach der endgültigen Formel

$$\% H_2O = \frac{100\ [A - (B + X)]}{D}$$

berechnet; dabei ist A = Wassermenge bei der Xyloldestilation, B = Wassermenge, die zur Lösung der Abfallsäure diente, X = Neutralisationswasser, D = Menge der untersuchten Abfallsäure.

Z badań nad przeróbką langbeinitu III. O redukcji langbeinitu węglem

Recherches sur l'utilisation de la langbeinite III.
Sur la réduction de la langbeinite par le charbon.

Dr Inż. Donat LÄNGAUER
Zakład Technolgji Przemysłu Solnego Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 22 stycznia 1937.

Od tego czasu, kiedy twórca niemieckiego przemysłu potasowego Frank twierdził, że jedynie z kainitu kałuskiego można otrzymywać najwygodniej siarczan potasu, upłynęło lat przeszło 60[1]).

W tym czasie poniechano wogóle przeróbki kainitu, a niemiecki przemysł potasowy wytworzył siarczanu potasu do 3 milionów ton właśnie sposobami, które Frank uznał za tak mało opłacalne. Polski zaś przemysł potasowy dopiero w 1936 r. sprzedał małą ilość siarczanu potasu Zjednoczonym Fabrykom Azotowym dla celów przemysłowych. Ten siarczan potasu był otrzymywany na drodze doświadczalnej różnemi sposobami. Przeróbka jednak langbeinitu na siarczan potasu na drodze mokrej uznana została za zbyt mało opłacalną. Wypróbowano trzy metody, z nich dwie pierwsze wymagają samego langbeinitu, trzecia chlorku potasu[2]). Na tablicy 1 widać, że wsad surowca pierwotnego w dwu pierwszych metodach jest bardzo wielki, tak że koszt jego zanadto obciąży należytą opłacalność. Metoda zaś wymiany z chlorkiem takiego wsadu nie wymaga, lecz zamiast tego koszty chlorku potasu prawie się będą równoważyć z różnicą we wsadzie pierwotnego surowca.

Ostatecznie opłacalność należyta tych metod staje się wątpliwa a należy dodać, że inwestycje byłyby i drogie i dość niepewne co do swojej sprawności technicznej.

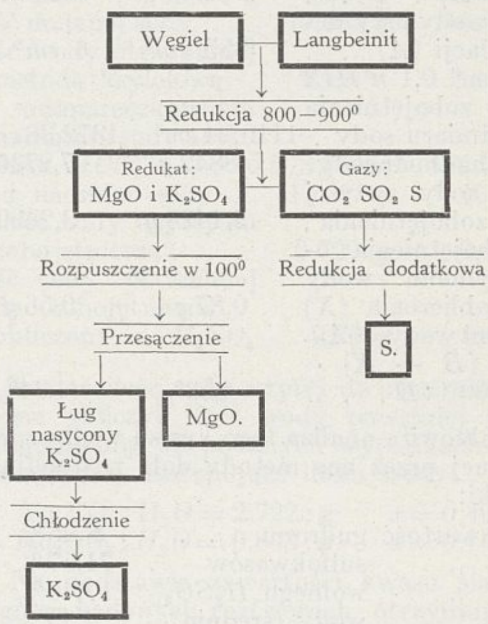
TABLICA 1.

	Na 1 tonę siarczanu potasu przypada				
	ton surowca	ton *KCl.*	*m*³ ługu krążącego	*m*³ ługu odpadkow.	Czas rozpuszczania
Przez rozpuszczanie i krystalizację . . .	9,5	—	38	6	2 *godz.*
Przez rozkład w 50° . . .	11,—	—	9	7	4—7 *godz.*
Przez wymianę podwójną z chlorkiem potasu[3]) . . .	3,2	0,75	3,5	1,1	1 *godz.*

Z realizacją tych sposobów zdecydowano się narazie wstrzymać.

Decyzja ta zmusiła do poszukiwania takiej metody, któraby zapewniła i większą wydajność i dałaby takie produkty odpadkowe, ceny i zbyt których, byłyby większe i wyższe niż siarczanu i chlorku magnezu.

Za metodę taką została uznana redukcja langbeinitu, przy której oprócz siarczanu potasu otrzymywać się będzie według poniższego schematu tlenek magnezu i siarka.



Pierwsze próby redukcji siarczanów magnezowo-potasowych przeprowadzał Schwarz w Grazu w r. 1876[4]).

Po rozpuszczeniu kainitu (kałuskiego) otrzymywał on kalimagnezję, którą redukował węglem na tlenek magnezu i siarczan potasu.

Ten sposób dokładniej zbadany został przez Prechta[5]). Przy redukcji siarczanów magnezowo-potasowych nadmiarem węgla powstaje siarczek potasu, który reagując z nierozłożną kalimagnezją przechodzi na siarczan potasu (pat. niem. 15747). Późniejszy pat. niem. 131148 ma za myśl przewodnią reduk-

[1]) Frank, Dinglers politechn. J. **217**, 502, (1875).
[2]) Längauer, Przegląd Górniczo-Hutniczy, **27**, 16, (1935) i **28**, *229*, (1936).
[3]) Patenty polskie Spółki Akcyjnej Eksploatacji Sol Potasowych 19789, 21725.
[4]) Schwarz, Dinglers polytechn. J. **219**, 353, (1876).
[5]) Precht, Dinglers polyrechn, J. **225**, (1883).

cję nie tylko węglem, lecz i gazami redukcyjnymi. Należyte rozdrobnienie redukowanego materiału uskutecznia się przez traktowanie redukowanej kalimagnezji parą. W ostatnich czasach u nas w Polsce zgłosił i uzyskał patent na redukcję langbeinitu węglem i gazami Kuczyński[6]). W Ameryce zaś pracuje się nad redukcją polihalitu węglem i gazami[7]).

Polihalit różni się od siarczanów magnezowo-potasowych obecnością cząsteczki siarczanu wapnia.

Również węglem redukowano naturalny wanthoffit z Wilhemshalle, nie wymyty od soli kuchennej, przy czym wydzielająca się siarka wiązała się w postaci wielosiarczku sodu[8]).

Badania nad redukcją langbeinitu rozpoczęto w zakładzie z początkiem roku 1936. Publikacja niniejsza obejmuje jedynie wyniki i rozważania wstępne. Przedmiotem osobnej publikacji będzie badanie nad redukcją langbeinitu metanem.

Początkowem zadaniem było ustalić następujące kwestje.

Kiedy redukcja langbeinitu na tlenek magnezu i siarczan potasu przebiega z dostateczną prędkością?

Ile węgla trzeba dodać, by ta redukcja odbyła się bez powstawania siarczku potasu?

Jaki skład posiadać będą gazy poredukcyjne, czyli ile będą zawierać SO_2, CO_2, siarki wolnej, ewentualnie COS, CS_2 i CO?

Jak wpływają na proces redukcji różne gatunki węgla?

Sposób eksperymentowania był następujący. Langbeinit przemyty o zawartości 92% lub 84,5% chemicznie czystego langbeinitu o przemiale poniżej 0,5 *mm* mieszano z różnemi gatunkami węgla o tym samym przemiale, w ilościach odpowiadających równaniom redukcji. Jako węgiel chemicznie czysty używano węgla z cukru, pozatem węgla kamiennego, opałowego oraz koksu naftowego. Węgiel kamienny i koks naftowy mieszano z langbeinitem zhydratyzowanym i niezhydratyzowanym. Langbeinit uwodniano wodą w takim stosunku, że zawartość końcowa wody wynosiła 15%.

Węgla kamiennego i koksu naftowego dodawano do langbeinitu w ilości według równania:

$$2\ [K_2SO_2\,2MgSO_4]+6C=2K_2SO_4+4MgO+$$
$$+6CO_2+2S_2$$

co stanowi 8,0% a w przeliczeniu na langbeinit surowy 84,5%—7% węgla. Po dokładnym wymieszaniu oznaczano zawartość siarki w takich mieszankach.

Redukcję przeprowadzano albo w piecu muflowym elektrycznym Heraeusa, albo w rurze z masy Pytagorasa szczelnie zamkniętej, wstawionej do rurowego pieca elektrycznego, objętość jej części ogrzanej wynosiła $\sim$ 100 cm^3. Temperatura regulowana była opornicą 10 Ω z dokładnością $\pm$ 10°; mierzona była termoparą platyna—platyna—rod i milwoltomierzem, skala którego wycechowana była na temperaturę wrzenia siarki i na temperatury topnienia soli kuchennej i siarczanu potasu.

W piecu muflowym umieszczałem kilka tygli, waga próbek wynosiła w nich do 10 *g*. Do pieca zaś rurowego wstawiano czółenka do spalań i waga próbek w nich wynosiła od 1 *g* do 5 *g*.

Po skończonej redukcji czółenka ważono w naczyniach wagowych szczelnie zamkniętych.

Oznaczano całkowitą zawartość siarki, utleniając część próbki wodą bromową. Siarkę zaś związaną jako SO_4, nie zredukowaną zatem, w ten sposób, że siarczki i ewentualne produkty ich utleniania się po wyjęciu z rury, rozkładano rozcieńczonym kwasem solnym, a w przesączu kwas siarkowy strącano jak zwykle chlorkiem barowym. Gazy poreakcyjne składające się z SO_2 i H_2S pochłaniano w aparatach 10-kulkowych, napełnionych 0,1 *n* roztworem J_2, a gazy nie pochłonięte zbierano w gazomierzu, skąd brano próbki do oznaczenia CO_2 i CO. Ze strat na wadze i zawartości siarki przed i po redukcji oznaczano stopień redukcji. Znając ilość siarki w postaci SO_2 lub H_2S oznaczano z różnicy ilość wolnej siarki. Ta ostatnia liczba obciążona jest błędem do 3%, z powodu tworzenia się pewnych ilości COS i CS_2; zostało to stwierdzone ilościowo przez dodatkowe spalenie gazów poredukcyjnych w strumieniu tlenu; SO_2 i H_2S były oczywiście uprzednio pochłonięte roztworem jodu. Inny sposób oznaczania COS i CS_2 był trudny do zastosowania[9]). Ilość zaś siarkowodoru była we wszystkich próbach minimalna. Przy próbach redukcji w piecu muflowym z powodu trudności doświadczalnych nie oznaczano składu gazów poredukcyjnych.

Przy redukcji w piecu rurowym przepuszczano przed i po redukcji azot, oczyszczony przez przepuszczenie nad rozżarzoną siatką miedzianą i przez alkaliczny roztwór pirogalolu. Później azot ten osuszano chlorkiem wapnia. Azot z butli ciśnieniowej przechodził przez regulator ciśnienia, przyrządy do czyszczenia i fleometr, na początku i na końcu załączone były manometry. Wypływ wody z gazomierza był tak uregulowany, że

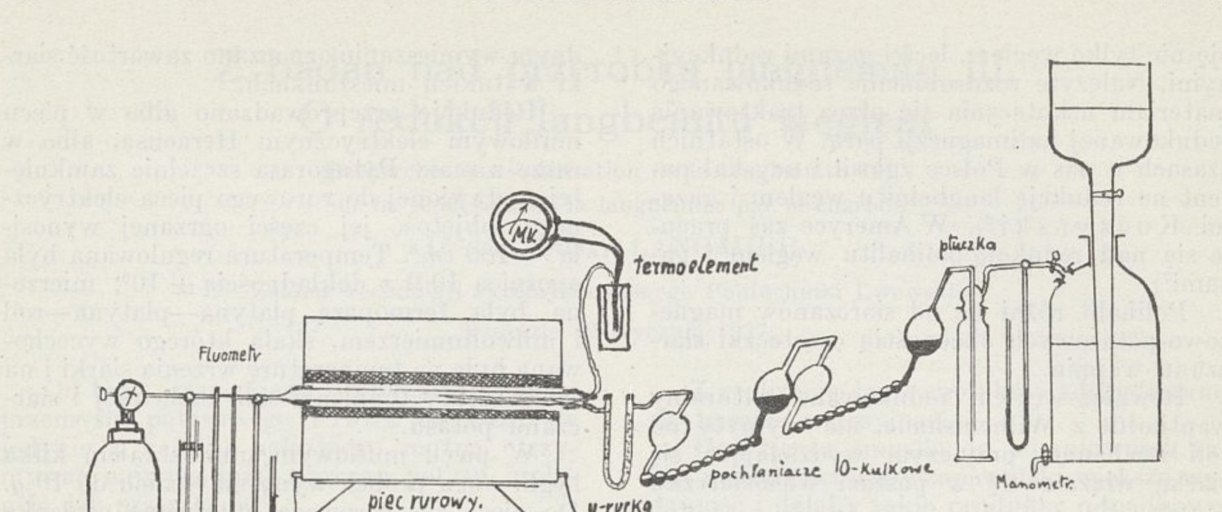
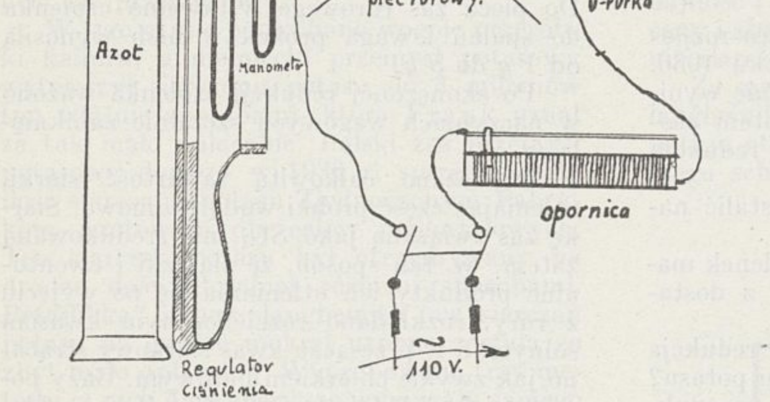
---

[6]) Pat. pol. 19402 (20. 10. 1932—24. 11. 1933), Przemysł Chem. **18**, (1933).

[7]) Fraas i Partridge Idn. and Eng. Chem. **28**, 224 (1936).

[8]) Kali **20**, 226, (1926) (Streszczenie referatu Scharschmidta).

[9]) Terres, Z. angew. Chem. **45**, 795, 1932.

Rycina 1

ciśnienie mało się różniło od atmosferycznego. Prędkość reakcji oznaczano najpierw w ten sposób, że do pieca muflowego rozgrzanego do ściśle określonej temperatury wstawiano kilka tygli z mieszanką z 7% węgla w postaci koksu naftowego i węgla kamiennego i piec uszczelniano azbestem i szamotą tak, że dostęp powietrza był uniemożliwiony. Po określonym czasie tygle wyjmowano, ważono i analizowano ich zawartość. Wyniki podaje tablica 2.

TABLICA 2.
(czas ogrzewania: 2 godziny)

	Węgiel kamienny langbeinit niezhydrat.			Węgiel kamienny langbeinit. zhydrat.			Koks naft. langbeinit. niezhydrat.		Koks naftowy langbeinit. zhydrat.		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temperatura	700°	800°	900°	700°	800°	900°	800°	900°	700°	800°	900°
Strata na wadze %	25	38,9	43,2	42,5	52,0	54,0	43,4	43,1	36,4	52,5	52,1
% redukcji	31,8	67,0	67,1	47,5	67,0	67,6	64,0	74,5	30,4	78,0	72,5

W przypadku całkowitej redukcji langbeinitu na MgO i K_2SO_4 stopień redukcji wynosić powinien $^2/_3 \cdot 100 = 66,6\%$, jeśli redukcja odbywa się dalej aż do siarczków, to i stopień redukcji wynosi więcej niżli ta liczba, jak w doświadczeniach 8, 10 i 11.

Ten sposób badania redukcji langbeinitu wzorowano na pracy Budnikowa o redukcji siarczanu sodu węglem[10]).

Widać na tablicy 2, że prędkość redukcji przy 700° jest mała, skoro odbyła się tylko w 46% i to w wypadku stosowania langbeinitu zhydratyzowanego, w 800° i 900° redukcja przebiega całkowicie, nawet z wytworzeniem siarczków, gdyż redukcja wynosi powyżej 66,6%. Ta ostatnia okoliczność tłumaczy się tem, że przy działaniu pary wodnej na węgiel powstaje H_2 i CO tak, że redukcja odbywa się naskutek działania tych gazów.

Możemy wywnioskować ogólnie, że temperatura optymalna przy tych gatunkach węgla leży pomiędzy 700° i 800°. Dokładniej da się ta temperatura oznaczyć drogą, jeśli tak można się wyrazić, termometryczną. Próbkę umieszczoną w rurce w piecu rurowym elektrycznym ogrzewano w atmosferze beztlenowej tak, że temperatura podnosiła się do 850° w ciągu 40—50′. Przy przekroczeniu pewnej temperatury zaczęły się bardzo żywo wywiązywać produkty gazowe. Można to było poznać po zwiększonej prędkości przepływu gazów przez licznik banieczek gazu i po nagłym wzroście ciśnienia. Wywiązywanie się tych gazów ustało w ciągu 5—7 minut. Ta optymalna temperatura przy

10) Budinkoff, Z. angew. Chem. 39, 1398, 1926.

węglu kamiennym wynosiła 740° i była zbliżona do temperatury eutektyku K_2SO_4—langbeinit, która wynosi 725° [11]).

Możnaby było wyciągnąć stąd wniosek, że reakcja redukcji przebiega pomiędzy stopem ciekłym langbeinitu a węglem stałym. Przy węglu chemicznie czystym temperatura optymalna wynosi 810°. Różnicę tę możnaby wytłumaczyć tem, że gazowe węglowodory, pochodzące z koksu i z węgla kamiennego redukują langbeinit już w niższych temperaturach. Podobnie i Terres stwierdził, że redukcja SO_2 wodorem odbywa się już z dostrzegalną prędkością w 350°, a tlenkiem węgla dopiero w 500° [12]). Ten punkt występuje bardzo wyraźnie i należy liczyć się z tem, że przy przekroczeniu tej temperatury redukcja przebiega bardzo intensywnie. Z punktu widzenia reguły faz zjawisko to wytłumaczone mogłoby być następująco[13]):

Jak wiadomo podwyższenie temperatury podwójnie wpływa na każdą reakcję endotermiczną. Po pierwsze podwyższa prędkość reakcji, która zatem i tak w tym samym kierunku przebiega, lecz z mniejszą prędkością, po drugie pomniejsza ubytek energji wolnej lub potencjału termodynamicznego. Równowaga w tym drugim wypadku bywa przesunięta i kierunek reakcji zmieniony w tę albo inną stronę. Reakcja redukcji langbeinitu może być uważana za reakcję odwracalną.

Redukcja langbeinitu odbywa się w układzie pięcioskładnikowym: *Mg, K, S, C, O*, podczas redukcji następuje rozpad na fazy stałe *MgO*, K_2SO_4 i $MgSO_4$, obok nich są fazy langbeinit, węgiel i faza gazowa. Jeśli

tensywniejsze wydzielanie się gazów t.j. to, cośmy mogli zaobserwować. Proces podobny po raz pierwszy został zbadany przez Rothmunda w wypadku reakcji $CaO + 3C = CaC_2 + CO$.

Sam termiczny rozkład langbeinitu odbywa się w stopniu niezbyt wielkim; gazowymi produktami jego rozpadu będą SO_2 i O_2. Wiązanie między K_2SO_4 i $2MgSO_4$ nie może być mocne, ponieważ roztwory nasycone wykazują całkowity rozkład. Ciepło reakcji $K_2SO_4 + MgSO_4 = K_2SO_4MgSO_4$ według Thomsena[14]). wynosi tylko 3,3 kkal. Dlatego nie bardzo pomylimy się, jeśli podczas redukcji uważać będziemy K_2SO_4 i $2MgSO_4$ za ze sobą niezwiązane i pominiemy ciepło potrzebne dla rozkładu langbeinitu na K_2SO_4 i $2MgSO_4$.

$$K_2SO_4\ 2MgSO_4 = K_2SO_4 + 2MgO + 2SO_2 + O_2 - 151{,}820$$

TABLICA 3

Rozkład langbeinitu

W atmosferze azotu, prędkość przepływu 3,3 *l/godz.*

L. p.	12	13	14	15
Waga próbki	5,8762	2	4,5670	4,6135
Czas rozkładu	1 *godz.*	1 *godz*	4 *godz*	4 godz
Temperatura	800	1100	900	1000
Ilość SO_2	0,0262	0,1915	0,108	0,256
Stopień rozkładu . . .	1,06	7,9	5,65	13,2

Według równań poniższych redukcja langbeinitu ze wzrostem zawartości węgla powinna się odbywać w tym sensie, że najpierw redukuje się siarczan magnezu, następnie SO_2, a później siarczan potasu:

$$2\,[K_2SO_4\ 2MgSO_4] + 2C = 2K_2SO_4 + 4MgO + 4SO_2 + 2CO_2 - 109{,}72\ kkal. \quad (1)$$
$$2\,[K_2SO_4\ 2MgSO_4] + 4C = 2K_2SO_4 + 4MgO + 2SO_2 + 4CO_2 + S_2 \quad (2)$$
$$2\,[K_2SO_4\ 2MgSO_4] + 6C = 2K_2SO_4 + 4MgO + 6CO_2 + 2S_2 - 51{,}88\ kkal. \quad (3)$$
$$2\,[K_2SO_4\ 2MgSO_4] + 8C = 2K_2SO_4 + 4MgO + 4CO_2 + 2CO + 2S_2 \quad (4)$$
$$2\,[K_2SO_4\ 2MgSO_4] + 10C = 2K_2S + 4MgO + 10CO_2 + 2S_2 - 179{,}44\ kkal. \quad (5)$$
$$2\,[K_2SO_4\ 2MgSO_4] + 12C = 2K_2S + 4MgO + 8CO_2 + 4CO + 2S_2 \quad (6)$$

przyjmiemy, że redukcja odbywa się w stopie ciekłym, to zamiast trzech faz stałych: langbeinit, K_2SO_4 i $MgSO_4$, mieć będziemy dwie fazy stałe: langbeinit i K_2SO_4 oraz płynny stop. Ilość faz zatem nie zmieni się. Ogólna ilość ich wyniesie 6, w myśl reguły faz $5+2=6+1$, to znaczy, że zachodzić będzie równowaga jednozmienna i przy każdej temperaturze układ posiadać będzie określoną prężność gazów, złożonych z SO_2, CO_2 i S_2. Optymalna temperatura redukcji właśnie będzie temperaturą, przy której prężność układu równać się będzie ciśnieniu atmosferycznemu. Przy przekroczeniu tej temperatury nastąpi in-

[11]) Jänecke. Kali **7**, 137, 1913.—Nacken. Nachr. königl. Ges. Wiss. Göttingen, Math. physik. Kl. 1907, 602.

[12]) Terres Z. angew. Chem. **45**, 165, (1932).

[13]) Rothmünd. Nachr. königl. Ges. Wiss. Göttingen 1901, 224.

Lecz doświadczenia przeprowadzone z langbeinitem 92% i zmiennymi ilościami węgla chemicznie czystego dają obraz inny.

TABLICA 4

L. p.	16	17	18	19	20
Ilość węgla . . .	2 *C*	4 *C*	7 *C*	8 *C*	12 *C*
Stopień redukcji .	32,4%	49,9%	70,0%	72,0%	81,0%
S wolna w % . .	7,8	28,0	56,6	42,4	32,1
S w SO_2 . .	24,6	21,7	12,9	9,2	6,5
S w SO_4 . . .	67,6	50,3	30,2	28,0	19,0
S w *S''*	—	—	0,3	10,4	32,4
Ilość siarki w próbce w *mg* . . .	1114	1055	730	784	808

[14]) Landolt-Börnstein. Physikalisch Chemische Tabellen II. 1520, 1923.

Temperaturę stopniowo podwyższano do 900° i utrzymywano na tej wysokości w ciągu godziny. Po tym czasie wypierano azotem gazy z rury. Ilość siarki podają w procentach zawartości całkowitej w próbce. Ogólnie przepuszczano azotu do 1 litra w ciągu 30'.

Najpierw widoczne jest, że teoretyczna ilość węgla potrzebna do redukcji w myśl równania (1) i (2) nie wystarcza i ilość niezredukowanego jest znaczna. Po drugie pomimo, że redukcja langbeinitu do końca nie dochodzi we fazie gazowej występują większe ilości siarki. Wytłumaczenie tych zjawisk byłoby możliwe na drodze termodynamiki chemicznej przy obliczeniu maksymalnej energii pożytecznej przemian tu zachodzących, lecz zaprowadziłoby to nas za daleko. Uznano za wystarczające stwierdzenie doświadczalne tych zjawisk. Podobną rzecz stwierdzono także przy redukcji siarczanu magnezu węglem, co obserwowali w swych badaniach Precht, Riesenfeld, Zawadzki i Althammer[15]).

Lecz wobec tego sam mechanizm reakcji miałby przebieg więcej skomplikowany, bo przecież wydzielająca się siarka może redukować zarówno siarczany magnezu i potasu jak i sam langbeinit.

Reakcje te odbywały się według równań następujących:

$$K_2SO_4 + S_2 \rightleftarrows K_2S + 2SO_2 - 156{,}6 \text{ kkal.}$$
$$2K_2SO_4 + 3S_2 \rightleftarrows 2K_2S_2 + 4SO_2$$
$$2K_2SO_4 + 5S_2 \rightleftarrows 2K_2S_4 + 4SO_2$$
$$2MgSO_4 + S_2 \rightleftarrows 2MgO + 3SO_2 - 69{,}32 \text{ kkal.}$$
$$K_2SO_4\ 2MgSO_4 + S_2 \rightleftarrows K_2SO_4 + 2MgO + 3SO_2$$
$$K_2SO_4\ 2MgSO_4 + 2S_2 \rightleftarrows K_2S + 2MgO + 5SO_2$$

Zostało to sprawdzone. Siarczan magnezu, siarczan potasu i langbeinit mieszano z kwiatem siarczanym w stosunku 1 : 1 i umieszczano w łódeczkach do spalań, które wstawiano do rury pieca elektrycznego. Oprócz tego obok tych łódeczek wstawiano inne napełnione samą tylko siarką. Po wyparciu powietrza azotem ogrzewano do 900° i utrzymywano na tej wysokości temperaturę w ciągu 1 *godz* po czym znów wypierano gazy poredukcyjne azotem. Z wyników doświadczeń pokazało się, że siarczan potasu i langbeinit zredukowały się niecałkowicie, zapewne ilość siarki w stosunku do ilości tych substancyj była za mała, zaś siarczan magnezu zredukował się ilościowo, przy czym powstała pewna ilość siarczku magnezu, ponieważ przy rozkładzie kwasem solnym rozcieńczonym czuć było siarkowodór i ubytek wagi był mniejszy niż gdyby tylko sam MgO się wytworzył.

[15]) Precht, Kali **9**, 295, (1915).
Riesenfeld, J. prakt. Chem. **100**, 115, (1920).
Zawadzki, Przemysł chem., **5**, 225, (1921). Roczniki chem. **5**, 488, (1925).
Althammer, Kali **18**, 112, 1929.

TABLICA 5

	Siarczan potasu	Siarczan magnezu	Langbeinit
L. p.	21	22	23
Waga próbki	1,200	0,5865	2,0792
Wydzieliło się SO_2 . .	0,6415	0,4750	0,890
Waga próbki po redukcji	1,0392	0,2035	—
SO_4 w redukacie w %	15,95	—	23,9
S'' w redukacie w %	32,10	nie oznaczono	13,15

Lecz jeśli na skutek działania siarki powstają wielosiarczki, to tak samo mogą one redukować siarczan magnezu lub langbeinit na tlenek magnezu, co zresztą stwierdził Precht[16]).

$$K_2S + 4MgSO_4 \rightleftarrows MgO + 4SO_2 + K_2SO_4 - 46{,}44 \text{ kkal}$$
$$K_2S_2 + 6MgSO_4 \rightleftarrows 6MgO + 7SO_2 + K_2SO_4$$

Zostało to stwierdzone w sposób następujący.

Mieszaniną powstałą po redukcji siarczanu potasu węglem redukowano langbeinit w tyglach w piecu muflowym. Produkt po redukcji siarczanu potasu zawierał 56% K_2SO_4, reszta były to siarczki.

TABLICA 6

L. p.	24	25
Temperatura	800 — 900	
Czas	3 godz.	3 godz.
Stosunek środka redukcyjnego do langbeinitu	2 : 1	1 : 1
Stopień redukcji	84,0	49,0

Stopień redukcji podano w ten sposób, że przyjęto za 100% zupełny rozpad $MgSO_4$ na MgO i SO_2. Liczbę tę obliczono oznaczając ilość SO_3 lub SO_4 przed i po redukcji w mieszaninie langbeinitu ze środkiem redukcyjnym.

Wyłania się teraz zasadnicze pytanie w jaki sposób reakcje tu omówione składają się na stany równowag chemicznych, zachodzących podczas redukcji langbeinitu węglem.

Praktycznie ujęte pytanie będzie brzmieć: Jaki skład będzie miał redukat i gazy poredukcyjne jeśli langbeinit będzie się redukować 7% węglem w temperaturze do 900°?

Mając na uwadze równania redukcji samym tylko węglem należałoby się spodziewać, że przy tych warunkach skład faz stałych i gazowych będzie stały. Odpowiednio do tych warunków przeprowadzono szereg doświadczeń, stosując węgiel kamienny i koks naftowy i analizując także skład gazów poredukcyjnych.

Wyniki te zebrano w tablicy 7.

[16]) Precht, l. c.

TABLICA 7

	Węgiel, langbeinit zhydratyzowany			Koks naftowy, langbeinit zhydratyzowany				Koks naftowy, langbeinit nie zhydratyzowany				
	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
S wolna	45,2	52,0	69,7	24,2	23,3	40,0	54,8	21,0	42,7	28,8	28,9	28,1
S w SO_2	5,8	4,5	3,2	40,1	37,3	22,7	13,5	39,0	24,6	29,6	30.6	27,7
S w SO_4''.	7,0	14,5	16,4	14.1	17,7	29,0	27,0	16,2	17,8	19,1	18,0	19,5
S w S''.	42,0	29,0	9,8	21,6	20,6	8,3	4,5	23,8	14,9	22,5	22,5	25,0
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ilość *S* w próbce w *mg* . .	329	422	482	946	614	587	340	185	370	740	648	925
CO w gazach	w s z ę d z i e n i e o b e c n y											

Pomimo to, że warunki doświadczeń były te same, wyniki wykazują wielką rozbieżność i składy faz stałej i gazowej są zmienne.

Lecz przy działaniu par siarki na fazy stałe ustalać się powinien pewien stan równowagi, gdyż reakcje te są zapewne odwracalne i skład fazy stałej zależeć będzie od składu fazy gazowej i odwrotnie. Należałoby przedstawić tę wzajemną zależność graficznie. Wykres taki przedstawiać się będzie w postaci kwadratu (rycina 2). Na jego podstawie będzie podany skład fazy gazowej w procentach siarki związanej z SO_2 i w postaci wolnej. W punkcie *A* 100% SO_2, w punkcie *B* 100% S_2. Na wysokości tego kwadratu podawać się będzie skład faz stałych, wyrażony w procentach siarki związanej w postaci SO_4 i związanej w postaci siarczku i wielosiarczków potasu.

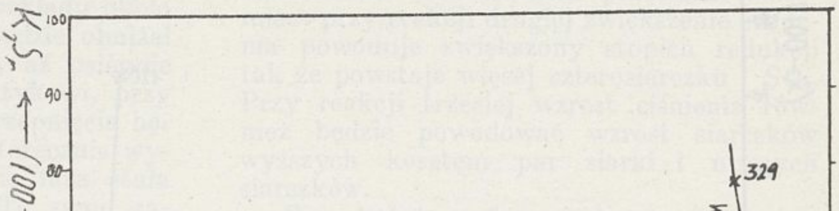
Na wykresie tym mamy trzy krzywe. Według przebiegu ich widać, że im więcej siarki wolnej w gazie, tem mniej siarczków potasu w redukacie. Zatem można wywnioskować, że nie tylko siarka redukuje siarczany, lecz i SO_2 utlenia wielosiarczki potasu na siarczan potasu. Reakcje:

$$K_2SO_4 + S_2 \rightleftarrows K_2S + 2SO_2$$
$$K_2SO_4 + 3S_2 \rightleftarrows 2K_2S_2 + 4SO_2$$
$$2K_2SO_4 + 5S_2 \rightleftarrows 2K_2S_4 + 4SO_2$$

są zatem reakcjami odwracalnymi. Ten sam sposób przedstawienia wyników w serji doświadczeń ze zmienną ilością węgla wykazuje, że przy ilości węgla ponad 8% stosunek siarki do SO_2 w gazach będzie stały (rycina 3).

Ponieważ warunki doświadczeń były stałe a zmieniano tylko wagę próbek wziętych do redukcji, zatem zmienne składy faz zależne mogą być od masy reagującej.

Stosunek masy wywiązujących się pod-



Rycina 2

czas redukcji gazów do objętości będzie miarą prężności tych gazów. Reakcja odbywa się bowiem w określonej objętości—objętości rozgrzanej części rury.

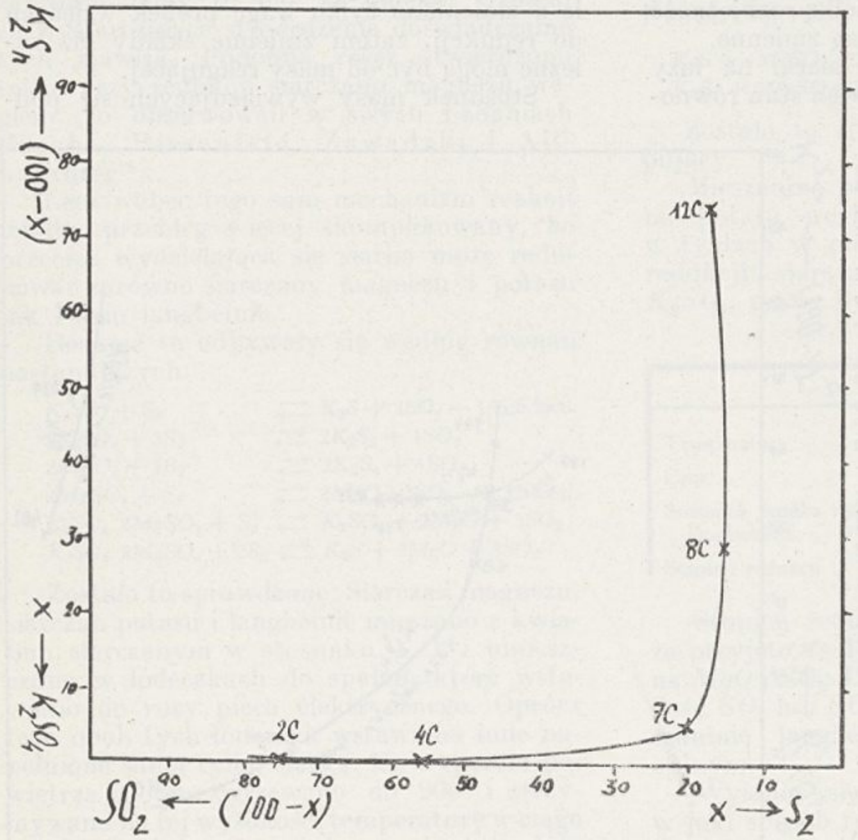
Skład gazów i fazy stałej zależeć powinien od prężności gazów. Z punktu widzenia reguły faz, zachodziły by tu stosunki następujące.

Jeśli tlenek magnezu powstały po re-

dukcji nie będzie wpływał na dalsze stany równowag i siarka będzie reagowała tylko z siarczanem potasu to mieć będziemy układ trójskładnikowy. Składnikami jego będą *K—S—O*. Przy występowaniu dwóch faz stałych np. siarczanu i jednego z wielosiarczków równowaga będzie dwuzmienna. Skład faz zależeć będzie od sumy prężności cząsteczkowych S_2 i SO_2 i stosunek ich wzajemny będzie zmienny.

W wypadku równowagi jednozmiennej kiedy wystąpią trzy fazy stałe np. siarczan i dwa wielosiarczki, prężność par będzie stała i wzajemny stosunek S_2 do SO_2 będzie stały.

Należy zaznaczyć, że wyniki osiągnięte



Rycina 3.

co do wzajemnego stosunku S_2 i SO_2 interpretujemy tylko w tym celu, aby stwierdzić' czy mamy równowagę jednozmienną czy dwuzmienną Jedynie z braku ścislejszych danych przyjmujemy w wypadku równowagi jednozmiennej występowanie drugiego z możliwych tu wielosiarczków. Tylko dokładne zbadanie całego układu tak jak później będzie o tem mowa, pozwolić nam może stwierdzić z całą stanowczością charakter faz. Narazie określamy tylko charakter równowagi.

W przypadku równowagi dwuzmiennej mamy krzywe na rycinie 2, równowagę jednozmienną oddaje ta część krzywej na rycinie 3, kiedy stosunek S_2 do SO_2 jest stały.

Wyniki analiz wykazują, że nie tworzy się przy redukcji siarczek tylko wielosiarczki, jak to widać na tablicy 8.

TABLICA 8

	stosunek molowy $a = \frac{S}{2K}$
27	1,84
32	3,94
33	1,81
35	2,10

Wobec tego możemy przypuszczać, że w przypadku równowagi jednozmiennej tworzą się dwa wielosiarczki, w wypadku równowagi dwuzmiennej zaś jeden wielosiarczek. Z braku należytych danych doświadczalnych, że między wielosiarczkami a siarczanem potasu nie tworzą się żadne związki pośrednie, w rozważaniach powyższych zrobiono zasadnicze uproszczenie, że wzajemna rozpuszczalność ich jest ograniczona i że siarczan magnezu jest rozłożony całkowicie.

Przy uproszczeniu ostatnim, które jednak, jak to widać z danych tablicy 8, może mieć miejsce, nie uwzględniamy możliwości obecności siarczanu magnezu. Nie można jednak twierdzić, że redukcja siarczanu potasu siarką odbywa się dopiero wtenczas, kiedy siarczan magnezu zredukował się całkowicie. Reakcje te raczej mogą odbywać się równocześnie. Wobec tego pytanie, czy w pewnych warunkach podczas redukcji może istnieć obok siarczków potasu i siarczan magnezu należy narazie pozostawić otwarte. Nie rozporządzamy narazie pewną metodą analityczną, która by pozwoliła oznaczyć obok siebie *MgO*, wielosiarczki i siarczany magnezu i potasu. W razie możliwości tego przypadku należało by proces działania siarki rozpatrywać w układzie czteroskładnikowym. *Mg — O — S — K*.

Stosunki tu zachodzące byłyby następujące:

Układ $K - S - O$

Równowaga dwuzmienna

$K_2S_2 - K_2SO_2$—faza gazowa

$K_2SO_4 - K_2S_4$—faza gazowa

Równowaga jednozmienna

$K_2SO_4 - K_2S_4 - K_2S_2$—faza gazowa

Układ $K - Mg - S - O$

Równowaga dwuzmienna

Stop K_2SO_4 i $MgSO_4 - K_2S_2 - MgO$—faza gazowa

Stop K_2SO_4 i $MgSO_4 - K_2S_4 - MgO$—faza gazowa

Równowaga jednozmienna

Stop K_2SO_4 i $MgSO_4 - K_2S_4 - K_2S_2 - MgO$ — faza gazowa

zatem ilość stopni swobody pozostaje ta sama, ponieważ przy zwiększeniu ilości składników o jeden wzrośnie także ilość faz o jednostkę.

Lecz przy układzie $Mg - K - S - O$ możliwość istnienia samego tylko ciekłego stopu zależeć będzie nie tylko od temperatury lecz i od stopnia redukcji. Przy postępującej redukcji, aż do stopnia rozkładu około 65%, wydzielający się K_2SO_4 będzie obniżał temperaturę krzepnięcia stopu, aż osiągnie on skład odpowiadający eutektykowi, przy dalszej redukcji temperatura krzepnięcia będzie wzrastała i w razie niedostatecznie wysokiej temperatury wydzieli się faza stała i kryształy mieszane K_2SO_4. To samo zachodzić będzie i przy redukcji węglem.

Poprzednio wypowiedziany pogląd co do charakteru faz występujących może być zmieniony, lecz ilość ich pozostaje ta sama.

Doświadczenia powyższe odnoszą się do ilości węgla=7%; lecz i przy ilościach mniejszych skład fazy gazowej zależeć będzie od masy wziętej próbki jak wykazują to wyniki z tablicy 9. Zatem zachodzić będzie tam reakcja:

$$2MgSO_4 + S_2 = MgO + SO_2$$

i skład fazy gazowej także zależeć będzie od sumy prężności S_2 i SO_2.

TABLICA 9

Langbeinit 92,0% — Węgiel chemicznie czysty 5,5%

L. p.	38	33	40
Waga próbki w *mg* S	1055	499	265
Strata na wadze	29,0%	36,0%	35,0%
Stopień redukcji	44,7	54,0	54,0
% S w SO_2	21,7	23,0	8,5
% S wolnej	28,0	31,0	45,5
% S w SO_4'' w redukacie. . .	50,3	46,0	46,0

Ponieważ składy zmienne faz stałych i gazowej zostały wytłumaczone prężnością gazów poredukcyjnych, należałoby ustalić, jak będzie wpływać zmiana ciśnienia na przebieg reakcji siarczanu potasu z siarką.

Według badań Pearsona i Robinsona w wyższych temperaturach występować będą oprócz K_2S także K_2S_2 i K_2S_4[17]), które częściowo będą rozkładać się na siarczki niższe i siarkę.

Według Preünerta pary siarki powyżej 800° składać się będą przeważnie z cząsteczek dwuatomowych[18]). Zatem reakcje zachodzące tu będą jak już mówiliśmy następujące:

$$2K_2SO_4 + 3S_2 \rightleftarrows 2K_2S_2 + 4SO_2$$

$$2K_2SO_4 + 5S_2 \rightleftarrows 2K_2S_4 + 4SO_2$$

$$K_2S_{n-2} + S_2 \rightleftarrows K_2S_n$$

Przy reakcji pierwszej odbywa się zwiększenie objętości produktów reakcji, przy reakcji drugiej i trzeciej odbywa się zmniejszenie objętości t.zn., że ze zwiększeniem ciśnienia redukcja jest wstrzymana przy tworzeniu się K_2S_2 i że reakcja utleniania dwusiarczku dwutlenkiem przeważa. Natomiast przy reakcji drugiej zwiększenie ciśnienia powoduje zwiększony stopień redukcji tak że powstaje więcej czterosiarczku i SO_2. Przy reakcji trzeciej wzrost ciśnienia również będzie powodować wzrost siarczków wyższych kosztem par siarki i niższych siarczków.

Przy koksie naftowym i przy węglu kamiennym z langbeinitem zhydratyzowanym zwiększenie masy próbki przesuwa równowagę w kierunku $K_2SO_4 + S_2$. Możnaby stąd wywnioskować, że tworzy się K_2S_2. Przy koksie naftowym z langbeinitem zhydratyzowanym ze wzrostem masy próbki równowaga idzie w kierunku $K_2S_n + SO_2$, tworzyłby się zatem K_2S_4. Przy układzie trójskładnikowym mieć będziemy również i reakcję

$$K_2S_{n-2} + S_2 = K_2S_n.$$

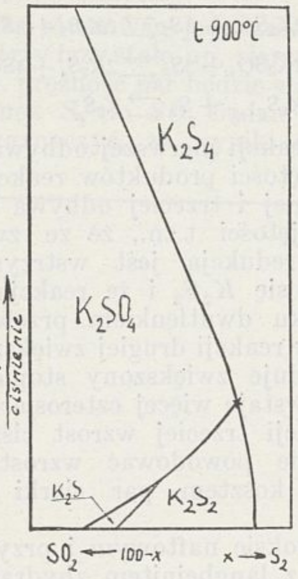
Z tego punktu widzenia przepuszczanie azotu po ukończonej redukcji, celem wyparcia gazów poredukcyjnych może zmieniać skład fazy stałej i gazowej. Zmiana ta zachodzić będzie na skutek rozpadu siarczków wyższych na siarczki niższe tak, iż procent siarki w fazie gazowej zwiększa się, a w fazie stałej zmniejsza się. Lecz w warunkach doświadczeń przeprowadzonych tego rozkładu w większym stopniu nie obserwowano. Tem nie mniej należy podkreślić konwencjonalność warunków doświadczeń wykonanych.

Reakcje te przedstawiają równowagi dwuzmienne, i przy stałej temperaturze skład zależny będzie od ciśnienia. W płaszczyźnie wykresu: skład fazy gazowej—ciśnienie, przedstawiać się one będą jako linje w punkcie równowagi jednozmiennej. Linje te muszą się przeciąć.

17) Pearson i Robinson, J. Chem. Soc. London 1304, (1931) według Chem. Zentr. II, 1931, 693.

18) Preünert Z. physik. Chem. 1908.

Wzorując się na rozważaniach Schenka co do układu *Ca—O—S* możemy schematycznie przedstawić izotermę układu K_2—S—O np. poniżej 900°[19]). Przyczem oczywiście w bardzo grubym przybliżeniu przyjmujemy, raczej przykładowo tylko, jako punkt równowagi jednozmiennej K_2SO_4—K_2S_2—K_2S_4 ze składem fazy gazowej przez nas stwierdzonym, 17% SO_2—83% S.



Rycina 4

Przychodzimy tu do właściwego ujęcia redukcji z punktu widzenia nauki o równowagach niejednorodnych. By zbadać wszechstronnie tę redukcję konieczna jest znajomość prężności par w układzie *K—S—O* i *Mg—S—O* w zależności od temperatury. Tą drogą da się ustalić ilość równowag jedno i dwuzmiennych a również bezwzględne prężności S_2 i SO_2. Czy występować będą i jakie równowagi niezmienne—trudno przewidzieć.

Lecz widzieliśmy, że stwierdzenie jakościowe występowania interesujących nas równowag było możliwe także i na innej drodze, tym dla nas ciekawszej, że wzorowanej na czysto praktycznym przeprowadzeniu redukcji langbeinitu węglem. Nie chodziło tu oczywiście o ściśle naukowe badanie sztucznie ustalonych stanów równowag określonych układów, lecz o zbadanie technicznego procesu redukcji. A rozważania czysto teoretyczne ne pozwalają potwierdzić dopuszczalność takiej a nie innej interpretacji osiągniętych wyników. Co prawda, można było pokusić się o obliczenie prężności par z danych cieplnych reakcji według przybliżonego wzoru Nernsta, lecz liczby te byłyby bardzo wątpliwe. Należy oczywiście podkreślić, że na stan równowag osiągniętych przy redukcji siarczanów siarką wpływać powinno także i wydzielenie SO_2 przy redukcji siarczanu magnezu węglem. Dwutelenek siarki będzie cofać redukcję i powodować przemianę wielosiarczków na siarczan i siarkę.

Ogólnie rzecz biorąc, podczas samego procesu redukcji nie mamy do czynienia z równowagą ściśle określoną, ponieważ jak już wyżej zaznaczaliśmy redukcja węglem i siarką siarczanów odbywa się przypuszczalnie równocześnie. Skład gazów i faz stałych jest wynikiem kilku reakcji a i osiągnięcie końcowych stanów równowag odbywa się z różną prędkością. Lecz można przypuszczać, że wśród tych reakcji działanie siarki na siarczan potasu ma przeważający wpływ na stan końcowy.

Przy zastosowaniu ilości węgla równej 1 *C* i 2 *C* można by tą ilością siarki, która przy tym się wydziela zredukować dalsze ilości langbeinitu, lecz wtenczas ilość SO_2 w gazach powinna wzrosnąć.

Omówimy teraz wpływ temperatury na reakcję pomiędzy siarczanami magnezu z potasem. Są to reakcje silnie endotermiczne; efektów cieplnych przy tworzeniu się K_2S_2 nie da się dokładnie obliczyć z powodu braku odpowiednich danych w dostępnej nam literaturze. Tak np. Sabatier podaje ciepło tworzenia się K_2S_4 ze siarki strąconej a nie rombowej i należy przeliczać ciepło tworzenia się na siarkę rombową[20]). Ponieważ przy tworzeniu się K_2S_2 następuje zwiększenie objętości, więc podwyższenie temperatury według zasady LeChateliera przesunie równowagę w kierunku SO_2 i K_2S_2, a w wypadku redukcji siarczanu magnezu w kierunku MgO i SO_2. Przy tworzeniu się K_2S_4 następuje zmniejszenie objętości i ze wzrostem temperatury w myśl tej zasady redukcja będzie zahamowana tak że reakcja przesunie się w kierunku K_2SO_4 i S_2.

Zbadanie układu *Mg—S—O* i *K—S—O* powinnoby się stać naszym zadaniem. Układ ostatni zwłaszcza wymagałby dłuższego czasu do opracowania z tego względu, że występują tu liczne wielosiarczki a i warunki ich otrzymywania nie są dotychczas dokadniej zbadane.

To nie pozwala nam w tej chwili powiedzieć, czy zadanie to będzie podjęte przez nas. Sądzimy, że inne zakłady mogłyby się zająć opracowaniem tego zagadnienia, ku wzajemnej korzyści tak nauki jak i przemysłu.

Co do reakcyj pobocznych, posiadających znaczenie praktyczne należy tu podkreślić tworzenie się COS i CS_2 podczas redukcji w gazach. Ważne będzie także utlenianie wielosiarczków w wyższych temperaturach na siarczan.

19) Schenk, Z. anorg. allgem. Chem. **178**, 389, 1929.

20) Sabatier. Ann. chim. phys. [15.], **22**, 1, (1881).

Dla oznaczenia ilości wydzielonych podczas redukcji związków COS i CS_2 postępowano jak powyżej powiedziano tj., po aparatach pochłaniających H_2S i SO_2 włączano najpierw rurki z chlorkiem wapna i gazy po ich osuszeniu wprowadzano do pieca do spalań, rozgrzanego do czerwonego żaru, do którego doprowadzano przez kurek trójbieżny osuszony tlen czysty. COS i CS_2 ulegały spaleniu i SO_2 był pochłaniany w płuczkach napełnionych mianowanym roztworem jodu.

Redukcja

L. p.	7,0% koks naftowy	12,7 węgla
	41	42
% zawartości S w SO_2 .	38,4	7,0
,, w S wolnej .	18,1	43,7
,, COS i CS_2	0,9	1,7
,, SO_4 niezred.	15,6	20,6
,, w siarczkach	27,0	27,0

Z zestawienia tego widoczna, że przy procesie redukcji powstają wcale znaczne ilości tak COS jak i CS_2. Oddzielenie wzajemne tych związków sposobem opracowanym przez Neumanna było w naszych warunkach zbyt trudne[21]).

Wiadome było oddawna, że wielosiarczki potasu przechodzą na tiosiarczan i węglan, tak że przy dłuższem staniu na powietrzu ślady siarki związanej z wielosiarczkami znikają[22]).

Jak wielokrotnie zaobserwowaliśmy produkty redukcji langbeinitu wykazują własności piroforyczne i przy nieznacznie podwyższonych temperaturach zapalają się same, przyczem wydziela się SO_2. Z dwóch poniżej przytoczonych doświadczeń widoczne jest, że wielosiarczki lub produkty ich utleniania się na powietrzu przy wyprażeniu przechodzą na siarczan, przyczem zaobserwowane zostało wydzielanie się wolnej siarki.

Odpowiada to stratom siarki wyrażonym w procentach całkowitej zawartości przy próbce 43—18,6% a przy 44—78%.

L. p.	Waga próbki	SO_3	ΣSO_3	Waga próbki	SO_3	ΣSO_3
	43			44		
przed prażeniem . .	0,5145	11,36%	34,0%	0,3820	6,2%	44,2%
po prażeniu	0,5170	27,7%	27,7%	0,3785	26,8%	26,8%

Praca została wykonana z subwencji Spółki Akcyjnej Eksploatacji Soli Potasowych. JWPanom Prezesowi Inż. Podoskiemu, prof. W. Jakóbowi, pracownikom kopalni Stebnik oraz współpracownikowi mojemu abs. W. Pawlakowi wyrażam głębokie podziękowanie za poparcie, rady i pomoc, jak również J. M. Panu Rektorowi J. Zawadzkiemu za łaskawe zezwolenie zaznajomienia się ze sposobem pracy i urządzeniami Zakładu Technologij Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej.

ZUSAMMENFASSUNG.

Nachforschungen über die Verarbeitung von Langbeinit. III.

Die Reduction des Langbeinits mit Kohle.

Es wurde die optimale Temperatur, bei welcher die Geschwindigkeit der Reduktion von Langbeinit genügend gross ist, experimentell bestimmt. Bei chemisch reiner Kohle liegt diese Temperatur in der Nähe von 810°, bei Steinkohle und Petroleumkoks um 740°.

Die Reduktion von Langbeinit wurde mit verschiedenen Kohlenmengen durchgeführt. Durch Kohlenmengen, bei welchen $2\,C$ und $4\,C$ zwei Molen des Langbeinits entsprachen, verlief die Reduktion nicht bis zu Ende; die Gase enthielten wechselnde Mengen von Schwefeldampf. Bei Kohlenmengen, welche mehr als $7\,C$ entsprachen war das Verhältnis des als SO_2 gebundenen Schwefels zum freien Schwefel konstant. Bei Kohlenanteilen von $6\,C$ waren die Mengen der Schwefeldämpfe und der gebundenen Kaliumpolysulfide vom Gewicht der zur Reduktion genommenen Proben abhängig.

Diese Erscheinnungen werden auf Grund phasentheoretischer Betrachtungen besprochen. Es werden dabei das System $K-S-O$ und die reziproken Reaktionen $2K_2SO_4 + 3S_2 \rightleftarrows 2K_2S_2 + 4SO_2$ und $2K_2SO_4 + 5S_2 \rightleftarrows 2K_2S_4 + 4SO_2$ berücksichtigt. Bei dem Reduktionsprozess bilden sich beträchtliche Mengen CS_2 und COS.

Die Reduktionsprodukte von Langbeinit, welche beträchtliche Mengen von Kaliumpolysulfiden enthalten gehen beim Glühen in Kaliumsulfat über, wobei SO_2 und Schwefeldämpfe entweichen.

[21]) Neumann i Altmann. Z. Elektrochem. **37,** 173 (1931).

[22]) Rogers, J. Am. Pharm. Assoc. **17,** 658, (1928). Chem. Zentr. 1928.

Pecker. J. pharm. chimie **73,** 7, 340—43 1—4.

Pracownia i Szkoła

Laboratoire et enseignement

Pipeta automatyczna i lewar wygodnej budowy

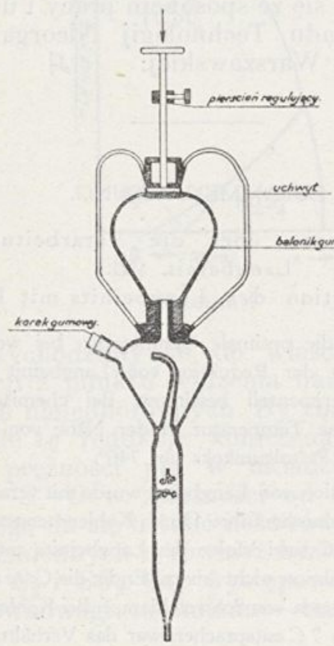
Une pipette automatique et un siphon très simple

Inż. Karol NOWAK

Laboratorium S. A. Eksploatacji Soli Potasowych w Kałuszu

Nadeszło 24 marca 1937 r.

Często zdarza się specjalnie przy małej wprawie n. p. sezonowych pracowników (w cukrowniach na kampanji), pracownik laboratoryjny napije się cieczy napełniając pipetę. Zawsze jest to nieprzyjemne, a w przypadku cieczy żrących, parujących, czy trujących niebezpieczne.



Rycina 1.

Trudności te można ominąć używając pipety automatycznej, której rysunek podaję niżej. Pipeta ta pracuje bardzo sprawnie i dokładnie. Przyczem należy zaznaczyć, że dokładność pomiaru jest niezależna od wykonawcy. Praca tą pipetą odbywa się w sposób następujący:

a) ujęcie pipety w dwa palce, wskazujący i środkowy, naciśnięcie kciukiem tłoczka w miejscu zaznaczonym strzałką,

b) płytkie zanurzenie w cieczy,

c) stopniowe zmniejszenie nacisku na tłoczek, zatrzymanie w cieczy aż do chwili gdy ostatnia kropla cieczy wyjdzie przelewem,

d) spokojne przeniesienie do właściwego naczynia.

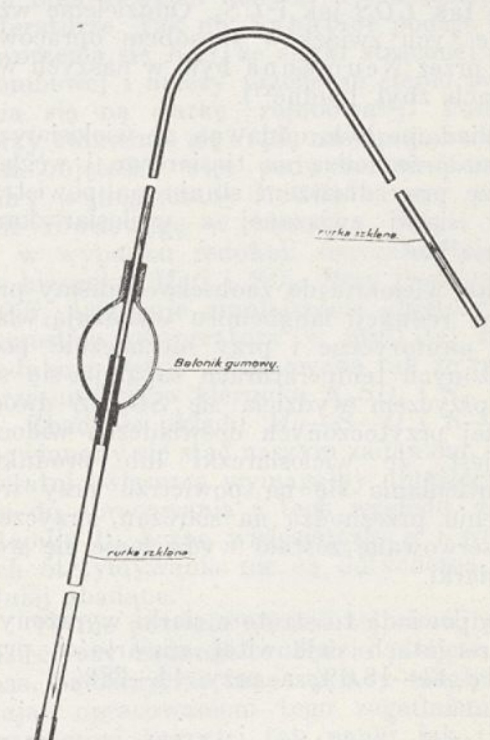
e) wylanie cieczy przez naciśnięcie tłoczka jak pod a).

Po nazbieraniu się większej ilości cieczy w górnej części pipety wyjmuje się korek i wylewa ciecz.

Kilkuletnie używanie pipety automatycznej upoważnia mnie do polecenia jej.

Lewar.

Przelewanie cieczy jest czynnością bardzo powszechną. Lewar poważnie ułatwia tę operację. Żeby to ułatwienie było powszechnie stosowane—musi lewar być prosty i łatwy do zrobienia i ewentualnego naprawienia.



Rycina 2.

Podaję więc rysunek i opis lewaru, który odpowiada wspomnianym wymogom.

Sposób użycia:

a) zamknąć ścisk (kran) w dolnej części lewara,

b) ścisnąć balonik gumowy,

c) zanurzyć wolny koniec do cieczy,

d) uwolnić balonik od ciśnienia,

e) otworzyć ścisk (kran) po napełnieniu lewara.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine automatische Pipette (Fig. 1) anangegeben die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Übermass der angesaugten Flüssigkeit in ein oberes Gefäss abfliesst und dass der Saugdruck durch Einstellung des Druckhubes vermittels eines verstellbaren Anschlags am Stempel geregelt werden kann.

Weiter wird ein leicht herstellbarer Heber (Fig. 2). beschrieben bei dem die Füllung mit Flüssigkeit mittels eines Gummiballons bei geschlossenem unteren Quetschhahn erfolgt.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

Prof. Dr. Wojciech Swiętosławski członkiem honorowym Włoskiego Towarzystwa Chemicznego. Rada Centralna Associatione Italiana di Chimica pod przewodnictwem prof. N. Parravano mianowała profesora Wojciecha Świętosławskiego w dniu 9 maja Członkiem Honorowym Associatione Italiana di Chimica. Pan Profesor Świętosławski godność tę przyjął.

Journal of Chemical Education ozdobił swój zeszyt sierpniowy b. r. podobizną Pana Prezydenta Rzeczypospolitej Dr Ignacego Mościckiego z podpisem, który w tłumaczeniu brzmi: ,,Naród Polski widzi w wolnym i nieskrępowanym rozwoju myśli przyrodniczej najpewniejszą gwarancję postępu i rozrostu powszechnej cywilizacji i kultury". W tym że zeszycie znajdujemy krótki życiorys Ignacego Mościckiego napisany przez Dr Ralpha E. Oespera z uniwersytetu w Cincinati.

Nature znane pismo angielskie zamieszcza w swoim numerze 3516 (tom 139 z 20 marca 1937 r.) na stronie 519 krótki opis powstania dziejów i organizacji Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie z racji jego 20-lecia i podaje przy tej okazji dzieje założenia przez Pana Prezydenta Ignacego Mościckiego Chemicznego Instytutu Badawczego i jego dalszego rozwoju oraz krótkie wiadomości o organizacji pracy Instytutu.

IV Zjazd Chemików Polskich.

Główny Komitet Wykonawczy IV Zjazdu Chemików Polskich zawiadamia iż Zjazd ten odbędzie się w Wilnie w czerwcu 1938 r.

Członkiem Zjazdu może być każdy interesujący się zagadnieniami chemii teoretycznej lub technicznej lub też nauczaniem chemii.

Zgłaszanie referatów należy kierować pod adresem Głównego Komitetu Wykonawczego IV Zjazdu Chemików Polskich (Warszawa, Politechnika, Polna 3. Polskie Towarzystwo Chemiczne).

Termin zgłaszania referatów i nadsyłania krótkich streszczeń upływa z dniem 1 lutego 1938 r.

Dalsze szczegóły dotyczące Zjazdu będą podane do ogólnej wiadomości w następnym komunikacie.

Spis Chemików Polskich. Zarząd Główny Związku Chemików Polskich zwraca się do wszystkich chemików z wyższym wykształceniem, którzy jeszcze nie zgłosili swych ewidencji a chcieliby być umieszczeni w *Spisie Chemików* opracowywanym przez Związek Chemików Polskich, z uprzejmą prośbą o podanie nazwiska, imienia i adresu do Związku Chemików Polskich w Warszawie, ul. Krucza 38 m. 4, tel. 947-80.

IV. Polski Kongres Drogowy odbędzie się z końcem grudnia 1937 r. Jako tematy ustalono już: 1) finansowanie gospodarki drogowej w Polsce (Fundusz Drogowy, opłaty drogowe, świadczenia w naturze, Fundusz Pracy); 2) motoryzacja ruchu drogowego i autostrady w Polsce na tle obecnej gospodarki drogowej w Polsce; 3) postępy techniki drogowej w Polsce; 4) zaopatrzenie dróg w polskie materiały krajowe (stan obecny i możliwości rozwoju); 5) organizacja pracy służby drogowej.

XVII Kongres Chemii Przemysłowej odbędzie się z racji światowej wystawy w Paryżu w dniach 26 września do 2 października 1937 r.

Zarazem jest to 20-ta rocznica założenia Towarzystwa Chemii Przemysłowej (*Société de Chimie Industrielle*) Kongres odbędzie się pod przewodnictwem Sir Roberta Monda.

1. Analityka, urządzenie pracowni.—2a. Urządzenie fabryczne, ogrzewanie, oświetlenie, smary, technologia zimna.—2b. Woda: woda do picia, czyszczenie odpływów, wody stawów rybnych i basenów. Higiena: przemysłowa i domowa, środki odkażające, higiena miast, ochrona przed gazami.—3. Paliwo stałe: badania, pirogenacja drewna, gaz wodny, gaz generatorowy.—4. Sucha destylacja, paliwa ciekłe ze stałych, węglowodory, ropy, smary.—5. Minerały, metalurgia, hutnictwo żelaza, metale kolorowe i lekkie, metale szlachetne, elektrometalurgia.—6. Elektrochemia, przemysł nieorganiczny, nawozy sztuczne; różne: salicagel, węgiel aktywny, katalizatory i in.; ziemie rzadkie, ciała promieniotwórcze.—7. Wapno, cement, gips, asfalt, bitumin, pak, drzewo budulcowe.—8. Szkło, ceramika, emalie, cegły, materiały ogniotrwałe.—9. Przemysł organiczny: barwniki, leki, antyseptyki i konserwacja, biologia i biochemia, fotografia, materiały wybuchowe, materiały bojowe nie wybuchowe, olejki, pachnidła.—10. Tłuszcze.—11. Żywica, kauczuk, pokosty, lakiery, farby atramenty i farby drukarskie woski.—12. Celuloza, papier, materiały plastyczne, włókna sztuczne i naturalne, bielenie, barwienie, druk i apretura.—13. Garbarstwo i kleje.—14. Przemysł fermentacyjny, badania fer-

mentów, piwo, wina owocowe i gronowe, cukier krochmal. — 15. Materiały spożywcze, napoje nie fermentowane, pieczywo, mleko, konserwy mięsne i roślinne, tytoń i narkotyki. — 16. Chemia rolna, fizjologiaro ślin, gleba, nawozy sztuczne, środki przeciw owadom i grzybkom. Karmienie zwierząt. — 17. Organizacja nauczania i prac badawczych, organizacja przemysłowa, handlowa i społeczna, ustawodawstwo, surowce i zapotrzebowanie, eksport i import kolonialny, transporty, cło.

Nowe wytwory polskiego przemysłu chemiczno-farmaceutycznego. Fabryka chemiczno-farmaceutyczna R. Barcikowski S. A. w Poznaniu uruchomiła kosztem dużych inwestycyj produkcję kwasu mlekowego i jego pochodnych, mogącą pokryć z górą całe zapotrzebowanie krajowe. Pozatem firma ta jako nowość wypuściła na rynek lecytynę, białczan taniny, kwas kamforowy i izolowane alkaloidy pokrzyku.

Środki ostrożności przy oczyszczaniu rąk. Uporczywie trzymające się skóry zanieczyszczenia można usuwać środkami zwiększającymi podczas mycia tarcie o skórę, jak np. pumeksem. Zastąpić go można zwyczajnym piaskiem, którego jednak należy używać tylko do powierzchownego usuwania większych zanieczyszczeń, gdyż otsre kryształki piasku ścierają skórę i mogą powodować skaleczenia. Natomiast używanie do tego celu ziemi powinno być zakazane, gdyż nie jest do pomyślenia, aby można ją było, jak radzą higieniści, wyjaławiać, w stanie zaś zwykłym jest niebezpieczna, z powodu możliwości zakażenia zarazkami tężca. Używając trocin drzewnych, doskonale zbierających tłuste smary, pokosty, lakiery olejne itp. przyczepne zanieczyszczenia, należy je przesiać, aby usunąć drzazgi; również pamiętać należy, że trociny, zwłaszcza pochodzące z drzewa używanego, nieświeżego, spróchniałego, mogą być siedliskiem chorobotwórczych drobnoustroi.

Sprostowanie.

Na stronie 57 bieżącego rocznika pod szóstą od góry depeszą gratulacyjną podpisany ma być nie prof. Stanisław Płużański lecz dyr. inż. Włodzimierz Płużański.

Na str. 175, wiersz 15-ty od góry zamiast A=100%; winno być: A = 10%.

Na str. 189, w tablicy 12, kolumnie „C%" zamiast około 200%; winno być: około 100%.

Książki i czasopisma nadesłane do Redakcji

Livres et journaux envoyés à la rédaction

Regina Rudzińska. *Polskie druki i artykuły z zakresu higieny i bezpieczeństwa pracy do roku 1935. Część ogólna. Instytut Spraw Społecznych. Prace bibliograficzne Nr. 2.* Warszawa 1936 8^0 str. 136. Cena zł. 3.50.

Praca ta, poświęcona pamięci profesora Kazimierza Karaffy-Korbutta, obejmuje publikowane w języku polskim: 1) książki oryginalne i tłumaczenia niezależnie od czasu wydania aż do r. 1935 włącznie, 2) artykuły w czasopismach od r. 1919 do 1935 wraz z odbitkami, 3) odbitki artykułów z przed 1919 r. a dotyczące zarówno higieny jak bezpieczeństwa pracy w ujęciu ogólnym — a więc z wykluczeniem prac roztrząsających zagadnienia odnoszące się do jakiejś jednej gałęzi produkcji, które złożą się na część drugą, przygotowywaną do druku. Książka jest owocem pracy pani Elżbiety Lutostańskiej i Reginy Rudzińskiej przy pomocy p. Dr H. Kuropatwińskiej oraz pod kontrolą merytoryczną pp. Dr Br. Nowakowskiego i inż. Mazurkiewicza.

Podany na wstępie spis opracowanych tutaj czasopism — jest ich 85 — zawiera wskazówki, w której z warszawskich bibliotek pisma te są dostępne, tak, że we właściwej bibliografii wskazówki te można było ograniczyć tylko do książek i broszur. Treść właściwa podzielona na 34 działy numerowane międzynarodowym systemem klasyfikacji dziesiętnej zawiera 1597 pozycyj. Skorowidz autorów cytuje 627 nazwisk. Rzecz sądząc po — pierwszym zapoznaniu się z nią — wykonana bez zarzutu. Korzyść z tej publikacji dla wszystkich pracujących w tej dziedzinie jest oczywista i szczególnego polecenia niepotrzebuje. *L. S.*

Inż. K. Jackowski. *Na marginesie Wystawy Międzynarodowej w Paryżu.* Odbitka ze „Świata" rok 1937.

Autor Dyrektor Muzeum Techniki i Przemysłu w Warszawie w swych wywodach ustosunkowuje się naogół krytycznie do falangi coraz nowych wystaw międzynarodowych, urządzanych w niezmiernie krótkich odstępach czasu od siebie.

Ciekawe jest podejście do poszczególnych zagadnień, poruszanych w ramach broszurki, a mianowicie: 1) Wystawa Paryska nic by nie straciła, gdyby nie było pawilonów zagranicznych; 2) Charakterystyczna enuncjacja Premiera M. Leona Bluma; 3) Pałac Odkryć jest „clou" Wystawy; 4) Stosunek świata pracowników fizycznych przed otwarciem Wystawy; 5) Doniosła rola „Comité française des Expositions" — nauka dla nas: 6) Eksponaty Muzeum Techniki i Przemysłu w ramach Pawilonu Polskiego; 7) Wystawa Krajowa w Berlinie jako uzupełnienie Pawilonu Polskiego; 7) Wystawa Krajowa w Berlinie jako uzupełnienie Pawilonu Niemieckiego w Paryżu; 8) Dlaczego Niemcy przywiązują tak wielką rolę do okresowych Wystaw Krajowych.

Pomimo szeregu krytycznych uwag bije z treści tej pracy wielki podziw dla organitazorów tegorocznej Wystawy Paryskiej, a w szczególności entuzjazm dla znakomicie urządzonego Pałacu Odkryć, który faktycznie jest Pałacem Nauki.

Dzięki wydaniu tej broszurki czytelnicy mają poza tym możność dokładnego zorientowania się w wartości stoiska, urządzonego w ramach Pawilonu Polskiego przez Muzeum Techniki i Przemysłu. Według opinii szeregu osób, które widziały to stoisko, wyróżnia się ono celowością i czuje się w jego wykonaniu prawdziwe znawstwo i pietyzm dla historii techniki polskiej.

Układ treści oraz liczne zdjęcia czynią broszurkę rzeczywiście bardzo interesującą.

Drukarnia Techniczna, Sp. Akc., Warszawa, Czackiego 3/5, tel.: 614-67 i 277-98.

ROK II **KRONIKA CHEMICZNA** Nr. 3

WYDAWNICTWO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

POD REDAKCJĄ PROF. DR BOGDANA KAMIEŃSKIEGO

ADRES REDAKCJI: ZAKŁAD CHEMII FIZYCZNEJ I ELEKTROCHEMII UNIWERSYTETU JAGIELOŃSKIEGO UL. GRODZKA 53. KRAKÓW

Czy należy się spodziewać jeszcze wielu odkryć chemicznych? Wspaniałe obrazy zdobyczy naukowych doby współczesnej, ich znakomite zastosowania praktyczne odbijają się na każdym odcinku życia. W ostatnich miesiącach poświęcono na zjazdach naukowych w Anglii wiele uwagi wpływowi nauk przyrodniczych na stosunki prawno-społeczne twierdząc, że nauki przyrodnicze w swym gwałtownym rozwoju wybijają swe piętno także w tej dziedzinie. Jeżeli jednakże zagłębiać się coraz bardziej w dziedzinę nauk ścisłych dostrzega się coraz więcej luk i braków, które trzeba uzupełnić. Staje się to jaśniejsze, jeżeli stworzymy sobie obraz historyczny nauk przyrodniczych fizyki i chemii. Astrofizycy (Jeans, Eddington) twierdzą, że ludzkość żyje prawdopodobnie około miliona lat na naszym globie, pierwsze zaś najniższe formy życia roślinnego zrodziły się na ziemi, jak się zdaje, przed dwunastu setkami milionów lat. Cywilizacja w znaczeniu szerszego współżycia społecznego opartego na pewnym zasobie wiedzy trwa stosunkowo od niedawna. Możnaby przyjąć, że cywilizacja w tym znaczeniu trwa od siedmiu tysięcy lat. Rozważmy to co nas prawdopodobnie czeka. Ocenia się na ogół czas, przez który nasza planeta będzie możliwa do zamieszkania na dwanaście tysięcy—milionów lat, albo też inaczej, czas ten jest tysiąc razy dłuższy, niż cały okres życia organicznego na ziemi. Czyżby to oznaczało, że żyjemy w okresie barbarzyńskiej ciemnoty w stosunku do życia naszych przyszłych pokoleń? Jak interesującą rzeczą byłoby zatem przyjrzeć się po naszym życiu rozwojowi cywilizacji. Pragnienie to jest stare. Nurtowało ducha Egipcjan i jest przedmiotem rozważań religijnych.

Czy jednak nie cenimy za wysoko naszych skromnych zdobyczy dotychczasowych? Zmieńmy skalę, by stała się łatwiej zrozumiała: wówczas np. będziemy mogli powiedzieć: okres życia organicznego rozpoczął się przed stu laty, rodzaj ludzki trwa miesiąc, zaś cywilizacja trwa od pięciu godzin. W naszej zmniejszonej skali trwać może jeszcze sto tysięcy lat. Jeżeli przymierzymy naszą rzeczywistą skalę rozwoju fizyki i chemii, do tej pomniejszonej skali, to łatwo zrozumiemy, że systematyczny rozwój tych nauk jest u samej kolebki. Wiek chemii można ocenić w rzeczywistości—na trzysta lat: w naszej zmniejszonej skali jest to czas dwunastu minut, a przed nami jest sto tysięcy lat. Powtarzam co astrofizycy obliczają. Jeśli jest tak, to naukę chemii czeka jeszcze niejeden radosny wstrząs i rozczarowanie.

Trzeba przypomnieć jak trudna była droga rozwoju chemii. Świadczą o tem słowa Pliniusza starszego z przed 1900 lat „chciałem był dać czytelnikom nieco wiadomości o technice używania barwników, lecz tylko wtedy byłbym skłonny to uczynić, gdyby farbowanie było godne „wolnych sztuk" człowieka". Nawet w 17 wieku Boyle w Oxfordzie był w pewnej wzgardzie u swych przyjaciół „jako oddający się niskim i mechanicznym celom". Sam Boyle nie podzielał na szczęście dla cywilizacji tego zdania i na utrapienie młodych adeptów nauk ścisłych wkuwających prawa gazów doskonałych. Dwa lata temu jeden z literatów angielskich powiedział jednemu z chemików (Kenneth C. Bailey, Trinity College, Dublin) „Przyznaję, że wy chemicy dodaliście coś z swej wiedzy do uzupełnienia naszego codziennego komfortu, jak np. blacharze, ale nigdy nie przyznam, by studium chemii mogło być rozważane jako część wykształcenia". Mimo tak niskiego wyobrażenia o wartości chemii pozostały pomniki historyczne świadczące o wysokich uzdolnieniach jednostek poświęcających się tej nauce. Los ich jednak nie był godny zazdrości. Z powodu braku systematycznej, podzielonej pracy popadali alchemicy w niewłaściwy kierunek i stawali się ofiarą zawiści i chciwości książąt średniowiecznych. Nie można pominąć faktu, że przed 16 stuleciami nieznany hinduski metalurg wykonał żelazną kolumnę w Delhi ważącą sześć ton (blisko 1 m^3) żelaza) i stojącą do dnia dzisiejszego na wolnem powietrzu. Czystość znaczna materiału (99,7% *Fe*) jest przyczyną, że do dnia dzisiejszego nie uległa kolumna korozji.

Obecnie jesteśmy w „dwunastej minucie" rozwoju chemii i fizyki, w „20 sekundzie" oficjalnego istnienia chemii fizycznej, a czeka te nauki długi jeszcze czas coraz bardziej intensywnego rozwoju. *B. K.*

SZTUCZNA RADIOAKTYWNOŚĆ.

Wiadomości ogólne.

Oddawna spostrzeżono, że materia dzieli się pod naciskiem zewnętrznych sił na coraz drobniejsze cząstki. Tak np. kryształy łupią się na coraz mniejsze elementy przestrzeni. Oddawna zastanawiali się przyrodnicy i filozofowie starożytności, czy ten podział może być bezgraniczny, czy też ma swój koniec w atomach. Stąd też już Demokryt pisał „Atomy są nieskończenie liczne i nieskończenie różne w kształcie. Uderzają o siebie i ich uderzenia boczne oraz wirowania są początkiem świata. Różnorodność rzeczy polega na różnorodności atomów w liczbie, wielkości i stanie skupienia. Dusze składają się z delikatnych, gładkich, okrągłych atomów jak te ognia. Są one najbardziej ruchliwe z wszystkich. Przenikają ciało i w ich ruchu powstają zjawiska życia". Nowoczesna nauka od wieku 19 zapatruje się nieco inaczej na te kwestje. Niema nieskończonej różnorodności kształtów. Dalton sądził, że jest tylko pewna ilość atomów, a tyle gatunków, ile jest różnych pierwiastków chemicznych. Doświadczenia Gay-Lussaca nad łączeniem się gazów w połączenia chemiczne doprowadziły go do odkrycia praw prostych stosunków objętości gazów wchodzących w związek

chemiczny. Stąd wyprowadził wniosek o łączeniu się atomów różnych pierwiastków w proste związki, sądząc równocześnie, że w równych objętościach gazów znajdujących się pod tem samem ciśnieniem i w tej samej temperaturze jest ta sama ilość atomów. Doświadczenie jednak zaprzeczało tej zasadzie. Gdyby takie prawidło przyjąć, to powstawanie tlenku azotu z azotu i tlenu w stosunkach wskazanych przez doświadczenie przeczyłoby istnieniu atomów niepodzielnych. Atomy Daltona jednak dzielą się w pewnych warunkach, albo co dziś przyjmuje się za pewnik, gazy takie jak azot i tlen nie występują w temperaturze zwyczajnej jako atomy, ale jako ich zespoły, to jest drobiny. Pozorną sprzeczność doświadczeń i hypotez wyjaśnił w ten sposób Avogadro. Jakże dalecy jesteśmy obecnie od tych dociekań przyrodników początku 19 stulecia. A przecież powtarzamy ich błędy, gdyż atom doczekał się podziału na dalsze części, wspólne pierwiastkom. Nie jest też jeszcze absolutnie pewną rzeczą, czy z atomów pierwiastków nie wyłonią się jeszcze nowe cegiełki materii. Doświadczenia J. J. Thomsona doprowadziły do wyosobnienia elektronów i jąder atomów (proton w promieniach kanalikowych). Odkrycie pierwiastków promieniotwórczych pozwoliło nam niemal dojrzeć okiem jądra helu po śladach jakie zostawia jądro helu poruszając się w gazach przesyconych parą wodną. Elektryczność zawarta w jądrze helu skupia koło siebie parę wodną tworzącą mgiełkę. Tę zaś można zobaczyć pod niewielkiem powiększeniem soczewek mikroskopu. Podobnie zresztą zachowują się elektrony tworzące również ślad w postaci chmurki pary wodnej, skroplonej w mgłę. Aparat, w którym obserwuje się tory elektrycznie naładowanych cegiełek atomu zwie się od nazwiska konstruktora komorą Wilsona. Podczas gdy doświadczenia J. J. Thomsona w pierwotnej swej formie nie dawały możności obserwowania efektów ruchu poszczególnych elektronów, protonów i zjonizowanych atomów, pozwalają doświadczenie Wilsona rozróżnić tory poszczególnych naładowanych elektrycznie, nie obojętnych cegiełek materii, oraz stwierdzić jaki ładunek noszą. Z chwilą odkrycia pierwiastków promieniotwórczych nieznano jeszcze metody Wilsona, ale już wtedy zauważono efekt tak zwanych scyntylacyj. Cząstki alfa, które są atomami helu pozbawionymi elektronów trafiając w ekran sporządzony z siarczku cynku wywołują szybko przemijające zmiany w ekranie objawiające się jako krótki błysk światła. Są to zatem zjawiska świadczące o obecności jąder helu, to jest cząsteczek alfa.

Póki cegiełki materii noszą naboje, łatwo je wykryć przy pomocy wymienionych metod. Trudniej było zauważyć tak zwane neutrony. Są to jakgdyby jądra atomu wodoru pozbawione jednakże ładunku elektrycznego i nie noszące elektronu jak atom wodoru. Powstają one np., jeśli cząsteczkami alfa wylatującymi z tak potężnego ich źródła jak polonu lub emanacji radowej bombardować beryl lub jego związki. W tym celu miesza się preparat radowy, zawierający emanację i ewentualnie polon z berylem. Nadaje się tu najlepiej stary preparat radu będący w równowadze z produktami rozpadu. Rad bowiem, jak wiadomo, rozkłada się dając nowe pierwiastki promieniotwórcze; te zaś rozpadają się z swej strony w dalszym ciągu dając jeszcze nowe pierwiastki. Szybkość rozpadu poszczególnych członków rodziny radu jest rozmaita. Po pewnym czasie ustala się pomiędzy ilościami poszczególnych członków stały stosunek, to znaczy stale powstaje tyle danego pierwiastka, ile go ubywa przez rozpad. Niektóre z pierwiastków powstających z radu odznaczają się zdolnością wysyłania bardzo intensywnych „promieni" alfa i te pierwiastki są szczególnie pożyteczne przy wytwarzaniu neutronów. Takim potężnym źródłem cząsteczek alfa jest emanacja radu, gazowy pierwiastek promieniotwórczy zwany też radonem, obojętny chemicznie gaz szlachetny grupy zerowej pierwiastków, ale fizycznie bardzo niepewny i nietrwały o architekturze wiotkiej dający następne pierwiastki promieniotwórcze wśród energicznego wyrzucania cząsteczek alfa. Pierwiastek ten powstaje szybko z radu. Jeżeli posiadamy stary preparat radu, powiedzmy dwudziesto kilkuletni, to tem lepiej, gdyż w takim preparacie znajdują się polon w całej swej ilości, która mogła z radu powstać. Polon zaś jest również bardzo potężnym źródłem cząsteczek alfa. Cząsteczki alfa pędząc ze znaczną szybkością wybijają z atomów berylu nowy gatunek cegiełek, z których złożona jest materia, to jest wspomniane już neutrony. Neutrony można otrzymać naświetlając „promieniami" alfa rozmaite lekkie pierwiastki, ale najpotężniejszym źródłem jest jądro berylu bombardowane „promieniami" α. Wymienić trzeba jeszcze jedną cegiełkę materii powstającą w czasie rozpadu sztucznych pierwiastków, o których będzie mowa w dalszej części tego artykułu.

Zestawiam w tablicy dotychczas poznane cegiełki materii podając ich znak, ładunek i masę.

	Symbol	Ładunek	Masa
Elektron	e'	—1	0,00055
Positron	e˙	+1	0,00055
Neutron	$_0n^1$	0	1,0080
Proton	$_1H^1$	+1	1,00722 (jądro wodoru)
Cząsteczka alfa	$_2He^4$	+2	4,00106 (jądro helu)
Deuteron (deuton)	$_1H^2$	+1	2,0136 (jądro wodoru ciężkiego)

Symbole zawierają po obu stronach litery liczby: dolna przedstawia ładunek elektryczny, górna masę. Jednostką ładunku elektrycznego jest $4{,}774 \cdot 10^{-10}$ jednostek elektrostatycznych. Jednostką masy jest $1{,}65 \cdot 10^{-24}$ grama. Jednostkę masy należałoby jeszcze określić w mierze gramów. Przyjmuje się, że gramatom izotopu tlenu 16 ma dokładnie masę 16 gramów, to jest $6{,}06 \cdot 10^{23}$ atomów tego izotopu waży 16 gramów. Liczba $6{,}06 \cdot 10^{23}$ jest liczbą Avogadry podającą ilość drobin w gramdrobinie lub liczbę atomów w gramatomie. Wielkość elementów materii była przedmiotem wielkiego zainteresowania zwłaszcza w początkach nowoczesnej atomistyki. Tak teoria, jak i pewne fakty doświadczalne przemawiają za tym, że elektron i positron mają podobną wielkość jak jądro. Jeżeli przyjmiemy, że atom ma średnicę 10^{-8} (t. j. $1 : 10^8$ *cm*), zaś jądro i elektron mają średnice od 10^{-12} do 10^{-13} *cm*, wówczas trzeba sobie wyobrazić atomy, jako materię rzadko wypełniającą przestrzeń. Stąd też drobna cząsteczka alfa łatwo przelatuje przez atom nie trafiając ani jądra, ani elektronu atomu; łatwo przelatuje też przez szereg atomów okienka sporządzonego z miki lub przez atomy folii metalicznej. Z tej własności korzysta się w wielu aparatach pomiarowych służących do badań w dziedzinie atomistyki. Można bowiem pochwycić cząsteczkę alfa w komorze zamkniętej okienkiem mikowym i dokonać pomiarów toru zakreślonego przez cząsteczkę alfa lub też zarejestrować pojawienie się cząsteczki alfa lub innej cegiełki materii przy pomocy licznika automatycznego.

Zapoznawszy się z zasadniczymi cechami cegiełek materii można spróbować przedstawić sobie model atomu.

Atom składa się z jądra noszącego ładunek dodatni otoczonego chmurą elektronów zobojętniających dodatni ładunek jądra. Z tego wynikałoby, że przestrzeń, dosyć duża w stosunku do wielkości elektronów i jądra, zajęta jest potężnym polem elektrycznym wzajemnego przyciągania elektrostatycznego. W tym świetle atom wodoru składa się z jądra, które jest protonem, oraz z elektronu: atom helu z cząsteczki alfa i dwóch elektronów. Natomiast atom litu zawiera też neutrony. Pierwiastki ułożone wedle wzrastających ciężarów atomowych zawierają coraz to większą ilość elektronów otaczających coraz większe jądro odznaczające się nabojem dodatnim zobojętniającym naboje elektronów otaczających. Liczba podająca ilość elementarnych ładunków dodatnich zawartych w jądrze zwie się i jest liczbą porządkową pierwiastka chemicznego w układzie periodycznym.

Następujący obraz może przedstawić syntetycznie to co wiemy w najogólniejszym zarysie o atomach: aktem twórczym pojawia się w pewnym momencie w pewnej części wszechświata ogromna liczba cegiełek materii wymienionych w tablicy. Wówczas siły przyciągania elektrostatycznego zaprowadzają pewien porządek w chaosie pramaterii. Powstają struktury atomów. Niektóre z nich są mniej, inne więcej trwałe. Jeżeli w jądrze któregoś z pierwiastków ulokuje się taka ilość cegiełek materii, że ogólny nabój dodatni jądra wynosi 11, wówczas powstał atom sodu: jest to jedenasty pierwiastek układu periodycznego. Łatwo zrozumieć, że możnaby z cegiełek materii stworzyć jądro posiadające ten sam ładunek elektryczny, ale zawierające np. więcej neutronów niż jądro poprzednie. Będzie to nadal pierwiastek sód o odmiennej masie, ale o tych samych własnościach chemicznych. Natura tworzy takie pierwiastki, zwane izotopami: zajmują bowiem to samo miejsce w układzie periodycznym. Jak wspomniano, z chaosu pramaterii mogą powstać struktury atomowe mniej lub więcej trwałe. Podobnie architekt składając zbyt pośpiesznie z cegieł budynek może stworzyć strukturę, która nagle po pewnym czasie zapada się częściowo. To samo dzieje się w świecie atomów. Atomy o niepewnej strukturze to atomy promieniotwórcze. W porównaniu zachodzi jak zawsze pewna niedoskonałość. Tak i tu: struktury architektonicznie niepewne nie zachęcają ludzi do zajęcia się nimi, ale struktury atomowe niezbyt trwałe interesują ludzi może aż nazbyt i stąd tendencja stosowania tych niepewnych struktur do najrozmaitszych zadań jak to zresztą zobaczymy. Z walącego się budynku lecą cegły, pytanie tylko, czy wypadają nierozbite. Z tych nietrwałych struktur, których obfite zasoby istniały niewątpliwie w czasie kształtowania się materii atomowej nie wiele zostało w obecnym wieku sędziwej ziemi. Starość nie znosi ekstrawagancji. Jednakże tu i ówdzie pozostał jeszcze jakiś pierwiastek radioaktywny. Obraz struktury atomu ma jednak poważne usterki. Trudno np. pojąć jak w malutkim jądrze mogą się pomieścić równocześnie przeciwne co do znaku cegiełki bez zniszczenia materii, bez nagłego wyładowania się elektryczności przeciwnego znaku. Nie obserwuje się w warunkach naszej ziemi tak nagłego zaniku materii. W tak zwanych promieniach kosmicznych wprawdzie, dochodzących z dalekich przestrzeni międzygwiazdowych staramy się dopatrzeć takich zaników materii, którym towarzyszy potężny impuls promienisty rozchodzący się z szybkością światła w przestrzeń.

W nowoczesnej nauce o materii w tak zwanej mechanice fal niechętnie mówi się o strukturze przestrzennej atomów. Zamało bowiem wiemy o siłach działających w takich warunkach jakie daje atom. Obrazy nasze nie są zapewne ścisłem odzwierciedleniem budowy atomu. Mimo to jednak jest zwyczajem człowieka wyobrażać sobie nieznany świat kategoriami znanymi. Nie ulega wątpliwości, że jądro wyrzuca z swego łona czasem cząsteczki alfa, czasem protony, neutrony, elektrony lub positrony. Jest zaś tak małe, że nie mogłoby pomieścić wszystkich tych cegiełek. Doświadczenie zdaje się jednak potwierdzać w sposób niezbity, że z jądra wylatują takie rozmaite pociski. W tych trudnościach przychodzi nam z pomocą mechanika fal i teoria Einsteina, z której wynika, że można materię zamieniać na energię promienistą fal, a prawdopodobnie fale elektromagnetyczne przyjąć mogą czasem postać materii. Na papierze i w pamięci wystarczy zastosować odpowiednie równanie uwzględniające współczynnik zamiany przy pomocy teorii kwantów. Specjalna teoria względności Einsteina pozwalała nam dokonać wyliczenia. Wedle równania

$$\frac{E}{c^2} = m,$$

gdzie E oznacza energię w ergach m—masę w gramach, c—szybkość światła równą $3 \cdot 10^{10}$ *cm/sek*, zanikowi masy wynoszącemu jeden gram odpowiada pojawienie się energii w ilości $9 \cdot 10^{20}$ ergów $= \frac{9 \cdot 10^{20}}{4{,}2 \cdot 10^7}$ *kal*, co równa się mniej-więcej $2 \cdot 10^{13}$ *kal*. Zanikowi masy 1 miligrama odpowiada pojawienie się ciepła w ilości $2 \cdot 10^{10}$ *kal*. Jeżeli np. „spróbujemy" zbudować atom helu z atomów wodoru otrzymamy następujący wynik: Masa czterech atomów jest wodoru równa $4 \cdot 1{,}0078 = 4{,}0312$, masa atomu helu jest zaś $4{,}0022$. Wczasie takiej pomyślanej przebudowy zanika więc masa $0{,}029$ g. Odpowiada to energii.

$$E = mc^2 = \frac{0{,}029 \cdot 9 \cdot 10^{20}}{4{,}2 \cdot 10^7} = 6{,}2 \cdot 10^{11} \text{ kal.}$$

Mnożąc coulomby przez wolty otrzymuje się jak wiadomo energię w joulach. Mnożąc ilość elektryczności zawartą w elektronie przez wolty uzyskuje się tak zwane elektronowolty. Miara ta jest z tego względu interesująca, że przy pomocy napięcia wyrażanego praktycznie w woltach można przyśpieszyć ruch elektronów tak, że nabywa on energii ruchu, którą można mierzyć w elektronowoltach. Taki pocisk, lub pocisk złożony z protonu przyśpieszonego przy pomocy napięcia zewnętrznego służy do sztucznych przemian promieniotwórczych. Wpędza się taki pocisk do jądra jakiegoś pierwiastka i zmienia jego strukturę. Trzeba tylko, by taki pocisk trafił jądro bombardowanego pierwiastka.

Równanie zdające sprawę z ilości energii wyrażonej w elektronowoltach przedstawia się w czasie zaniku masy jednego gramatomu:

$\Delta E = \Delta m \; 9 \cdot 10^{20}$ *erg*, a przeliczając na elektronowolty przypadające na jeden atom, otrzymujemy

$$\frac{\Delta m \cdot c^2}{6{,}06 \cdot 10^{23}} = \frac{V}{300} \cdot e, \text{ albo}$$

$$V = \frac{300 \cdot 9 \cdot 10^{20} \, \Delta m}{6{,}06 \cdot 10^{23} \, . \, 4{,}77 \cdot 10^{-10}} = 934 \, . \, 10^6 \, (\Delta m) \text{ Volt, a zatem}$$

$\Delta E = 934 \cdot 10^6 \, \Delta m$ elektronowoltów na atom.

Można to wyrazić w sposób następujący: Jeżeli w reakcji jądrowej zmiana masy przypadająca na gramoatom zmienionego jądra wynosi 0,001 g, wówczas wyzwala się lub zostaje pochłonięta energia równa 10^6 elektronowoltów. Jeżeli za-

nika masa o tej wielkości, wówczas wyzwala się energia, jeżeli zaś zwiększa się masa, wówczas zostaje pochłonięta z zewnątrz energia tej wielkości.

Teoria kwantów pozwala przeliczyć energię na promieniowanie, wedle wzoru $E=h\cdot\nu$, ergów, gdzie $h=6{,}547\cdot10^{-27}$ *erg · sek*, ν zaś jest częstością drgań energii promienistej przypadającą na sekundę. Z równania tego wynika, że przy zaniku masy pojawia się falowanie elektromagnetyczne o określonej częstości ν, zgodnie z równaniami przedstawionymi, pozwalającymi przeliczyć masę zanikającą na kalorie lub falę elektromagnetyczną o określonej częstości. Z drugiej strony można wyliczyć jak trzeba przyśpieszyć pocisk taki jak proton, deuton lub cząsteczkę alfa, by móc spodziewać się określonej zmiany w jądrze, o ile naturalnie nasz pocisk przyśpieszony sztucznym napięciem elektrycznym trafi w jądro bombardowanego atomu.

Jak wobec takiego stanu poglądów na budowę materii wyobrazić sobie atom. Wedle tego co podano masa i energia nawzajem przechodzą w siebie w pewnych szczególnych warunkach. Takie zmiany istotnie obserwuje się pomiędzy ciałami promieniotwórczymi. Nie obserwowano jednak ani razu w laboratoriach zniknięcia całkowitego choćby jednego poszczególnego atomu. Widać takie zdarzenie jest nie prawdopodobne. Atom ulatuje nam z przed naszej wyobraźni. A jednak jakiś obraz byłby pożyteczny. Niechaj mi będzie wolno podać pewien obraz, który corocznie podaję na wykładach. W świetle mechaniki fal możnaby sobie przedstawić jądro atomu w postaci powierzchni zamkniętej, wewnątrz doskonale polerowanej i elastycznej, do której aktem nieznanym dostało się promieniowanie świetlne o ogromnej intensywności. Światło to odbija się od wewnętrznych ścian elastycznej kuli i nie może wskutek zamknięcia wyjść na zewnątrz. Drga ono wiecznie tworząc falę stojącą wewnątrz elastycznej kuli. Przez gwałtowne uderzenie, możemy jednak wycisnąć z tego jądra falę elektromagnetyczną w postaci promieni gamma i nowy pocisk o podobnej strukturze, ale innej zawartości energii. Co nastąpi pod uderzeniem nie wiadomo dokładnie, ale mechanika fal przewiduje pewne prawdopodobieństwa pojawienia się energii o określonej długości fal, lub też pojawienia się pocisku (cegiełki) budowy materii. Niektóre z tych pocisków zgodnie z teorią falowania są bardziej prawdopodobne niż inne. Stojąca fala elektromagnetyczna jądra „realizuje się" zatem w myśl rachunku prawdopodobieństwa czasem w postaci pocisku materialnego zgodnie z rachunkiem teorii względności i teorią kwantów. Można sobie wyobrazić, że wewnątrz jądra może nastąpić takie zagęszczenie fali w pewnem miejscu jądra, że jądro pęka i energia promienista wylatuje na zewnątrz. Część energii materializuje się czasami w postaci pocisku wylatującego z macierzystego jądra. Takie akty odbywają się w atomach naturalnych pierwiastków radioaktywnych. Jeżeli zaś wpędziliśmy pocisk w jądro celowo, to może się wydarzyć, że nowe jądro nie będzie miało takiej trwałości jak poprzednie i rozpadnie się za pewien czas. Tak powstałby sztuczny pierwiastek radioaktywny. Naogół nieznaczna tylko ilość masy zanika w tych przemianach i objawia się w postaci energii promienistej fali elektromagnetycznej γ.

Pozytywną podstawą tych kombinacyj teoretycznych są obserwacje dokonywane od lat kilkudziesięciu w dziedzinie atomistyki. Przyjrzyjmy się nieco uważniej narzędziom, które służą do badań w tej dziedzinie. Pierwszą czułą metodą badania pierwiastków promieniotwórczych była obserwacja szykości rozładowania się elektroskopów pod wpływem jonizującego działania cząstek α, β i promieni γ wydzielających się w czasie rozpadu pierwiastków nietrwałych. Wreszcie wspomniane scyntylacje dawały efekty dające się ująć ilościowo. W tej metodzie widzi się efekt działania cząsteczek alfa w tym miejscu dokładnie, w którym w danym momencie zderzają się cząstki α z ekranem świecącym. Daleko lepszą okazała się jednak metoda liczenia poszczególnych cząsteczek alfa przy pomocy licznika Geigera i Müllera. Zasadę tego aparatu podał Rutherford; ulegała ona później wielu modyfikacjom i doskonaleniom. Aparat ten jest tak potężnym środkiem badania w współczesnej atomistyce, że schematyczny opis tej metody jest konieczny w ramach tego artykułu. Dla zrozumienia działania tego aparatu wystarczy kilka słów. W dzisiejszych czasach wyrafinowanej reklamy co krok spotykamy się w życiu wielkomiejskim z reklamami świetlnymi, w których litery i obrazy świetlne tworzą smugi żarzących się gazów rozrzedzonych w zamkniętych rurkach szklanych. Pod wpływem prądu o znacznem napięciu ulegają gazy jonizacji. Elektrony zostają wyrwane z atomów, a zderzenia jonów z drobinami zwiększają do tego stopnia stopień jonizacji, że gaz zaczyna dosyć dobrze przewodzić prąd elektryczny przez konwekcję. Nietylko jednak jonizacja występuje jako zjawisko w czasie przewodzenia prądu elektrycznego przez gaz. Tu i ówdzie elektrony wracają w swe właściwe miejsce w atomie i wówczas wydzielają one promienie świetlne charakterystyczne dla stopni (kwantów) energii pierwiastka. Zmniejszając stopniowo napięcie elektryczne osłabia się coraz bardziej zjawisko jonizacji, a co zatem idzie także i świecenia gazu. Ponieważ zaś do wyrwania elektronu z danego gatunku gazu trzeba pewnej określonej przez teorię kwantów i przez budowę atomu ilości energii, a zatem osłabiając coraz bardziej napięcie dojdziemy wkrótce do takiej wartości napięcia elektrycznego, które nie będzie w stanie zjonizować ani jednego atomu gazu. Takiego właśnie napięcia używa się w aparacie służącym do wykrywania cząsteczek wyrzucanych przez promieniotwórcze ciała. Wyobraźmy bowiem sobie, że w rurkę szklaną zawierającą rozrzedzony gaz wpada jedna z cegiełek materii poprzez okienko z miki lub cienkiego szkła. Cząsteczka ta dostawszy się w sferę działania napięcia elektrycznego przyłożonego do elektrod rurki pędzi natychmiast ku biegunowi przeciwnego znaku, nabiera szybkości, po drodze jest w stanie atom zjonizować. Atom zjonizowany pędzi również do elektrody przeciwnego znaku. Słowem prąd płynie przez gaz przez krótką chwilę, by zaniknąć w tym momencie, kiedy wszystkie elektrycznie nieobojętne cząsteczki dopłyną do elektrody, gdzie ulegają zobojętnieniu. Następuje chwila spokoju w rurce, a po chwili, kiedy wpadnie nowy pocisk do rurki przez okienko powtarza się proces rozbrajania napięcia elektrod. Prąd przepływający w momencie działania cegiełki materii można przy pomocy lamp radiowych wzmocnić tak, że każdy taki impuls notuje licznik mechaniczny. Aparat taki może mieć okienko sporządzone np., jak już wspomniałem, z miki i wówczas przepuszcza cząsteczki alfa, zwłaszcza zaś szybsze z nich rozporządzające wystarczającą energią elektronowoltów, by przebić okienko. Jeśli chcemy liczyć elektrony lub positrony, a nie uwzględniać cząsteczek alfa, wówczas zaopatrujemy rurkę w okienko szklane. Szklane okienko przebijają bowiem elektrony, o ile szkło jest dosyć cienkie. Aparat taki jest wrażliwy również na promienie świetlne o krótszej fali i jeśli niechcemy, by one psuły nasz pomiar, wykonujemy obserwacje w ciemności.

Trudno jest zasłonić aparat przed przenikliwym promieniowaniem promieni gamma lub promieni Roentgena, a prawie że niema sposobu na zakrycie aparatu przed działaniem promieni kosmicznych. To też aparat taki zasłonięty np. 2 millimetrową blachą ołowianą daje znać mniejwięcej dwanaście razy na minutę, że doznał impulsu od promieni kosmicznych. Na tle tej muzyki promieni kosmicznych notuje się uderzenia cząszeczek alfa, promieni elektronowych i positronowych oraz promieni gamma i protonów oraz deutonów, o ile mają dosyć energii, by wpaść przez okienko do aparatu. Dobry aparat automatyczny jest w stanie zanotować do 1500 wydarzeń na minutę.

Wspomnieć jeszcze raz wypada, że komora Wilsona podaje nam ze swej strony tory cząsteczek, rozróżnia ona dodatnie i ujemne cząsteczki, to jest positrony i elektrony. Podaje nam pewne cechy energetyczne cząsteczek jak np. długość toru jaki przebiegają w atmosferze gazu cząsteczki zanim zderzą się z jądrem obcego gazu. Takie obserwacje służą do bliższego określenia energii kinetycznej cząsteczek. Połączenie obydwóch aparatów, równoczesne ich używanie jest doskonałym środkiem badania w spółczesnej atomistyce.

Potężnym sposobem badania reakcji zamiany masy na energię i właściwości pierwiastków promieniotwórczych jest badanie tak zwanego zasięgu promieni alfa lub protonów wyrzucanych w czasie reakcji przemiany pierwiastków. Kiedy z jądra atomu wylatuje cząsteczka alfa posiada ona określoną szybkość. Jest rzeczą charakterystyczną dla pewnej przemiany to, że szybkość cząsteczek wyrzucanych jest jednakowa, albo też kiedy następuje równocześnie kilka reakcyj przemian atomów, wówczas wylatują z jądra grupy cząsteczek alfa o podobnej szybkości. Im szybsza jest cząsteczka alfa, tem większą przestrzeń przebiega przez atmosferę powietrza znajdującego się pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze 0^0C. Wedle Geigera szybkość v z jaką wylatuje cząsteczka alfa z jądra związana jest z zasięgiem mierzonym w centymetrach równaniem:

$$V^3 = 1{,}08 \cdot 10^{27} \cdot R_0$$

gdzie R_0 oznacza zasięg w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury powietrza. Tak np. *RaC'* wyrzuca cząsteczki alfa o zasięgu 6,97 *cm* co odpowiada energii $1{,}22 \cdot 10^{-5}$ erga, albo $7{,}66 \cdot 10^6$ elektronowoltów. Rutherford podał ten sposób obliczenia. Od niego też pochodzi sposób mierzenia zasięgu przy pomocy ekranu zawierającego siarczek cynku. Ekran ten zbliża się do źródła promieniowania, aż zauważy się obfite przebłyski, świadczące o tem, że cząsteczki alfa osiągnęły ekran. Doskonałym sposobem badania efektów jakie wywołują promienie jest tak zwana komora jonizacyjna. W nowoczesnej formie komora jonizacyjna jest w podobny sposób skonstruowaną jak licznik opisany. W dawnych typach komór jonizacyjnych pojawienie się cząsteczek badano przez zwiększone przewodnictwo gazu np. przez szybkość rozbrajania się elektroskopu. Nic nie stoi temu na przeszkodzie, by prądy przepływające przez komorę wzmocnić przy pomocy wzmacniacza radiowego i wówczas stosujemy w komorze jonizacyjnej zasadę licznika.

Odkrycie sztucznej radioaktywności.

W tej części artykułu korzystałem z V tomu chemii fizycznej Jellinka 1937, oraz różnych prac oryginalnych, jak również artykułu Sugdena publikowanego w *Science Progress* (1935). Materiał ten zebrany jesienią 1935 i wygłoszony na publicznym odczycie w Katowicach uzupełniłem w ostatnich czasach.

Wśród atomów naturalnych pierwiastków układu periodycznego znajdują się atomy o nietrwałej strukturze; są to pierwiastki promieniotwórcze rozpadające się stopniowo. Należy to tak rozumieć, że w zbiorowisku atomów promieniotwórczych tego samego rodzaju wydarza się to jednemu to drugiemu, że traci jakąś cegiełkę materii, jako też z jądra wymyka się nieco promieni elektromagnetycznych, co jest równoznaczne utracie pewnej ilości masy zgodnie z równaniami podanymi w pierwszej części artykułu. Zjawiska te zachodzą równocześnie. Jeżeli w tych procesach jądro traci nabój dodatni lub zyskuje nabój dodatni, wówczas, jądro to staje się początkiem innego atomu, a miejsce jego w układzie periodycznym pierwiastków określone jest liczbą dodatnich elementarnych ładunków elektryczności, które wykazuje jądro (prawo Fajansa i Soddyego). Z początkiem roku 1934 znano około 40 pierwiastków radioaktywnych: występowanie ich w obecnej chwili w skorupie ziemskiej jest nader rzadkie. W początkach istnienia kuli ziemskiej (zob. rozdział poprzedni) było niewątpliwie znacznie więcej atomów radioaktywnych; wszystkie indywidua rozpadały się w czasie z charakterystyczną szybkością i dawały charakterystyczne produkty. Wskutek naturalnego rozpadu ilość tych atomów zmalała w czasie kształtowania się kuli ziemskiej. Wydawało się w roku 1934, że ten naturalny kierunek nie może ulec zakłóceniu. Okazało się jednak w ostatnich trzech latach, że ingerencja człowieka może przy dobrej znajomości praw przyrody zmienić nieco postać rzeczy. Przez odpowiednie traktowanie można wzbudzić aktywność w większości pospolitych pierwiastków od węgla o liczbie atomowej 6 począwszy, a na uranie o liczbie porządkowej 92 skończywszy. Uran bombardowany neutronami daje pierwiastki pozauranowe (zob. Nr. 2. Rok I. Kroniki chemicznej, Przemysł chem., **19**, 284, (1936). Te nowe aktywności można wzbudzać do woli w nieaktywnych próbkach pierwiastka. Wydaje się na tej podstawie rzeczą usprawiedliwioną opisać nowe zjawiska i nazwać je „sztuczną radioaktywnością", choć często stosuje się naturalne pierwiastki promieniotwórcze, jak źródła pocisków, którymi bombarduje się atomy pospolitych pierwiastków. Radioaktywność jest pewnego rodzaju zmianą w jądrze, a stała szybkość rozpadu naturalnych pierwiastków w szerokim zakresie zmian temperatury wykazuje, że dla nietrwałości atomu promieniotwórczego podniesienie energii atomu przez zagrzanie do wysokich temperatur jest kropelką w morzu energii rozpadu.

W roku 1919 wykazał Rutherford, że jednak pewnymi środkami można zmienić sztucznie jeden pierwiastek w drugi i otrzymać np. z azotu tlen. Prócz naturalnych zmian istnieje zatem sposób wymuszonej zmiany. Rutherford zauważył, że cząsteczki alfa wylatujące z naturalnych pierwiastków promieniotwórczych czasami trafiają w jądro atomu azotu. Temu bardzo rzadkiemu zderzeniu towarzyszy przemiana pierwiastków. Cząsteczka alfa wpada w sposób trwały do jądra azotu, zmieniając jego masę i nabój elektryczny, a równocześnie z nowoutworzonego wylatuje natychmiast proton. Zmianę naboju jądra i zmianę masy przedstawić można symbolicznie w sposób następujący:

$$_7N^{14} + {}_2He^4 \longrightarrow {}_8x^{17} + {}_1H^1 \longrightarrow {}_8O^{17} + {}_1H^1.$$

Liczby z lewej u góry przedstawiają masy, zaś liczby z prawej u dołu przedstawiają ilość ładunków ele-

mentarnych w jądrze. Jeżeli zatem przez kombinację cząsteczki alfa i jądra helu powstaje proton obserwowany w reakcji, wówczas nowe jądro musi mieć masę 17, i nabój 8. Ósmym pierwiastkiem zaś jest tlen, wobec czego należy przypuścić, że powstał atom izotopu tlenu o masie 17. Protony wyrzucane były z dużą szybkością i wykazane zostały przez scyntylację, którą wywołały na ekranie z siarczku cynku. Później znalazł Rutherford i Chadwick, że bombardowaniu lekkich pierwiastków od boru do potasu przy pomocy cząsteczek alfa towarzyszy emisja szybkich protonów, co świadczy, że także w tych wypadkach następuje przemiana pierwiastków. W roku 1925 udało się Blacketowi utrwalić obraz desintegracji atomów azotu w komorze Wilsona przy pomocy fotografii. W komorze Wilsona obserwuje się lub fotografuje ślad drogi bombardującej cząsteczki, widocznej dzięki chmurce mgły, pojawiającej się na drodze naładowanej elektrycznością cząsteczki. Ślad ten w tym wypadku urywa się nagle, a w miejscu przerwania śladu powstaje nowy ślad, nieco słabszy, biegnącego protonu. Na podstawie pomiarów śladów okazało się, że podane równanie przedstawia istotny stan rzeczy.

W następnych latach zdobyto w podobny sposób duży zasób wiedzy na podstawie tego rodzaju eksperymentów używając początkowo jako pocisków cząstek alfa, a w końcu sztucznie przyśpieszonych protonów i deutonów. Reakcje te są realizacją marzeń średniowiecznych alchemików. Z trudnością tylko udawały się jednak przemiany wśród cięższych pierwiastków, póki używano tych pocisków bombardujących. Nie zauważono też bynajmniej, by produkt pośredni powstający po przyjęciu cząstki alfa zwlekał choćby na chwilę z wyrzuceniem protonu. Tak np. na podstawie fotografii otrzymanej przez Blacketa przedstawiającej desintegrację azotu obliczono, że proton wysyłany jest w czasie 10^{-9} sek. po uderzeniu cząstki α; produkt $_8O^{17}$ wydawał się trwałym, a w każdym razie nie rozkładał się w czasie mniejszym, niż jedna setna sekundy. Obecnie jest rzeczą znaną, że izotop ten jest zupełnie trwałym izotopem tlenu.

W roku 1932 odkryto dwie fundamentalne cegiełki materii, neutron odkryty przez Chadwicka i Joliot, oraz pozytywny elektron Andersona, Blacketa i Occhialiniego. Obydwie te cegiełki odegrały znaczną rolę w sztucznej promieniotwórczości. Positron (dodatni elektron) obserwowany był najpierw w czasie studium promieni kosmicznych; wkrótce potem wykazano, że positrony powstają, kiedy promienie elektromagnetyczne o bardzo krótkiej fali tak zw. γ są absorbowane przez ciężkie jądra np. ołowiu oraz gdy cząstki α uderzają o bor lub glin. Tę ostatnią reakcję studiowali Curie i Joliot, którzy znaleźli, że neutrony i positrony powstają w dodatku, prócz protonów obserwowanych przez Rutherforda. W r. 1934 Curie i Joliot stwierdzili, że emisja positronów nie ustawała natychmiast, kiedy odsunięto źródło pobudzające emisję daleko od bombardowanych atomów, lecz ustępowała stopniowo wedle prawa wykładniczego tak, jakby była dowodem promieniowania radioaktywnego, rozchodzącego się z naświetlanych atomów po usunięciu bombardujących cząstek. Dla glinu aktywność spadała do połowy w czasie 3,25 minuty, dla boru czas połowicznego rozpadu wynosił 14 minut. Znaleziono też, że promieniotwórczość aktywowana wzrastała w czasie naświetlania bombardowania w miarę postępującego czasu coraz wolniej wedle prawa wykładniczego dochodząc do wartości granicznej. Było jasnem na podstawie tych wyników, że produkty wyrzucające positrony były niestałymi pierwiastkami, rozpadającymi się w czasie dającym się mierzyć, w innych słowach były pierwiastkami promieniotwórczymi wytworzonymi dzięki działaniu cząstek alfa. Za tym doniosłym spostrzeżeniem postąpiły szybko badania sztucznej promieniotwórczości wywołanej przez cząstki α, albo też przyśpieszone sztucznie protony i deutony. W kilka miesięcy później znalazł Fermi, że neutron jest bardzo potężnym środkiem dla ekscytacji jąder, by dały produkty nietrwałe i przy jego pomocy otrzymano kilkadziesiąt nowych pierwiastków promieniotwórczych o bardzo rozmaitym czasie rozpadu. Przy pomocy nieznacznej ilości (100 milicurie) radonu w kontakcie z berylem jako źródłem neutronów, można pobudzić kilka pierwiastków do takiej aktywności, która odpowiada jednej dziesiątej tlenku uranu w równowadze z uranem X, lecz wiele pierwiastków daje aktywność znacznie słabszą (100 milicurie odpowiada $6{,}5 \cdot 10^{-7}$ *g* emanacji: jest to ilość emanacji będąca w równowadze z 0,1 *g* radu: słowo równowaga oznacza, że tyle atomów emanacji ulega rozpadowi w jednostce czasu ile się w tym czasie tworzy wskutek rozpadu radu. Fermi używał jako źródła neutronów 800 milicurie radonu (emanacji) zalutowanego wraz z berylem w rurce szklanej o długości 15 *mm* i 6 *mm* średnicy. Z takiej mieszaniny wylatuje milion neutronów na sekundę. Energia ich waha się pomiędzy 0 a $8 \cdot 10^6$ elektronowoltów. Na tę rurkę nasadzał on walec sporządzony z materiału naświetlanego. Używał w tym celu czystych pierwiastków, albo też połączeń tychże. Po dłuższym naświetlaniu neutronami, kiedy już dalsze naświetlanie nie wzmagało wzbudzonej radioaktywności, zdejmował walec, przenosił go jak najdalej od radu (emanacji) i nakładał walec na odbiornik licznika Geigera-Müllera. Ten składał się z rurki o długości 5 *cm* i średnicy 1,4 *cm*. Ściany walca były sporządzone z folii glinowej o grubości 0,1 do 0,2 *mm*. Elektrony wydobywające się z sztucznego pierwiastka promieniotwórczego wyzwalały automat licznika notujący dokładnie ilość uderzeń. Wyzwolone elektrony badano równocześnie w komorze Wilsona, a co bardziej przekonywujące, badano reakcje analityczne powstającego pierwiastka nawet wtedy, kiedy powstało conajwyżej 10^9 atomów pierwiastka radioaktywnego (stanowi to znikomą część gramoatomu, jeśli zważyć, że gramoatom zawiera $6{,}06 \cdot 10^{23}$ atomów).

Dla bliższego zapoznania się ze stroną chemiczną weźmy pod uwagę jedną z pierwszych reakcyj badanych przez Curie i Joliot. Otrzymali oni pierwsze radioaktywne pierwiastki bombardując bor i glin przy pomocy cząstek α polonu. Desintegracja glinu może być przedstawiona w sposób następujący:

$$_{13}Al^{27} + {}_2He^4 \nearrow {}_1H^1 + {}_{14}Si^{30} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

$$_{13}Al^{27} + {}_2He^4 \searrow {}_0n^1 + {}_{15}P^{30} \xrightarrow{+e} {}_{14}Si^{30} \quad . \; . \; . \quad (2)$$

Reakcja 1 może być nazwana reakcją Rutherforda; zdaje ona sprawę z emisji protonów; drugim produktem jest znany trwały izotop krzemu, powstający tak w pierwszej jak drugiej reakcji. Curie i Joliot obserwowali też emisję neutronów. Jeśli uwzględnimy ten fakt i napiszemy taką reakcję formalnie tak, by zmiany mas i naboi jądra były ściśle uwzględnione, to wynika z tego, że drugim produktem może być izotop fosforu $_{15}P^{30}$, który może ulec powolnemu rozpadowi wydzielając positrony i ostatecznie przechodzi w trwały krzem, ten sam, który powstaje w reakcji pierwszej.

Schemat taki przyjęto na podstawie analitycznych badań chemicznych. Jeśli bowiem nadmiar glinu biorącego udział w reakcji opisanej rozpuścić w kwasie solnym, wówczas wodór powstający i zebrany w cienkościennej rurce szklanej niósł z sobą aktywność fosforu, prawdopodobnie w postaci fosforiaku. Jeżeli użyć jednakże utlenającej mieszaniny kwasu solnego i azotowego jako rozpuszczalnika, aktywny pierwiastek pozostaje w roztworze (kwas fosforowy). Dalszym sposobem stwierdzenia byłoby strącenie kwasu fosforowego w postaci nierozpuszczalnego fosforanu i zbadanie, czy osad zawiera fosfor aktywny. Niestety kwasu fosforowego jest tak mało, że nie można go strącić. Jest jednak bardzo prosty wybieg dla strącenia prawie całej ilości kwasu fosforowego. Dodawszy do roztworu nieco fosforanu sodowego przekroczymy rozpuszczalność fosforanu. W tym celu rozpuszcza się naświetlony glin w wodzie królewskiej, dodaje fosforanu sodowego w niewielkiej ilości, a następnie soli cyrkonu. W tych warunkach fosfor dodany strąca się w postaci fosforanu cyrkonu razem z fosforem powstałym w reakcji jądrowej na skutek naświetlania. Osad jest aktywny, zaś roztwór stracił aktywność.

Wydajność reakcji powstawania fosforu jest jednak bardzo mała. Tylko jedna na sto tysięcy cząstek α trafia skutecznie jądro glinu, a w dodatku reakcja (1) następuje dwadzieścia razy częściej niż druga.

Pewna liczba lżejszych pierwiastków dała produkty promieniotwórcze. Ich okresy połowicznego rozpadu, to jest czas po którym tylko połowa pierwiastka zostaje do dyspozycji eksperymentatora podane będą w tablicy. Z magnezu otrzymuje się dwa produkty, jeden z nich wysyła positrony, drugi zaś elektrony. Przypisuje się je desintegracji dwóch izotopów magnezu wedle schematów:

$$_{12}Mg^{24} + {}_2He^4 \longrightarrow {}_0n^1 + {}_{14}Si^{27} \xrightarrow{+e} {}_{13}Al^{27} \quad . \ . \ (3)$$

$$_{12}Mg^{25} + {}_2He^4 \longrightarrow {}_1H^1 + {}_{13}Al^{28} \xrightarrow{-e} {}_{14}Si^{28} \ . \ . \ . \ (4)$$

Reakcja (3) jest podobna do reakcji (2) podanej poprzednio. Reakcja (4) składa się z emisji protonu, jak w reakcji Rutherforda, lecz pozostałość jest nowym izotopem glinu, który ulega rozpadowi, wydzielając elektrony. Ten sam izotop $_{13}Al^{28}$ rozpadający się w podobnym czasie otrzymany został później przez Fermiego w szeregu desintegracyj wywołanych przez neutrony.

W ostatnich latach dokonano wielkiego postępu w technice wysokich napięć w laboratoriach naukowych. Dzięki tym postępom otrzymuje się strugi protonów i deuteronów o bardzo dużych szybkościach i energiach rzędu miliona woltów. Przy pomocy takich napięć badano desintegrację. Jeśli bor bombardować przy pomocy deuteronów o wysokiej energii, to znajduje się znowu rozgałęzioną desintegrację; jednym z produktów jest radioaktywny izotop węgla, który wysyła positrony i rozpada się w ciągu 20 minut do połowy. Reakcja jądrowa biegnie jak się zdaje wedle schematu równań (5) i (6).

$$_5B^{10} + {}_1H^2 \begin{cases} {}_1H^1 + {}_5B^{11} \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (5) \\ {}_0n^1 + {}_6C^{11} \xrightarrow{+e} {}_5B^{11} \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (6) \end{cases}$$

W przypadku działania pociskami na węgiel zwykły, tak protony jak deuterony dają ten sam produkt $_7N^{13}$, który wysyła positrony i rozpada się w półokresie 14 minut.

$$_6C^{12} + {}_1H^1 \longrightarrow {}_7N^{13} \xrightarrow{+e} {}_6C^{13} \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (7)$$

$$_6C^{12} + {}_1H^2 \longrightarrow {}_1H^1 + {}_6C^{13} \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (8)$$

$$\searrow {}_0n^1 + {}_7N^{13} \xrightarrow{+e} {}_6C^{13} \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (9)$$

Ostatecznym produktem reakcyj (5) i (9) jest izotop pierwotnego pierwiastka, poddanego bombardowaniu z dodatkowo większą o jedność masą. W przypadku węgla produkt C^{13} jest trwałym izotopem, lecz w przypadkach innych pierwiastków, a zwłaszcza pierwiastków o nieparzystej liczbie atomowej, produkt może być radioaktywny. Tak np. sód bombardowany deuteronami o znacznej szybkości daje sód Na^{24}, który wysyła elektrony i rozpada się w czasie 15,5 godzin do połowy.

$$_{11}Na^{23} + {}_1H^2 \longrightarrow {}_1H^1 + {}_{11}Na^{24} \xrightarrow{-e} {}_{12}Mg^{24} \ . \ . \ . \ (10)$$

Niedawno Lawrence użył wiązki deutronów o energii dwu milionów elektronowoltów i otrzymał sód radioaktywny, odznaczający się bardzo znaczną aktwnością, bliską promieniotwórczości preparatów radu. Wydaje się rzeczą możliwą, że przy pewnym dalszym udoskonaleniu techniki wysokich napięć otrzyma się niezadługo preparaty, które zastąpią rad dla celów lekarskich i naukowych. Sód radioaktywny o podobnych własnościach można także otrzymać w całym szeregu desintegracyj wywołanych przez neutrony.

Dotychczas z trudnością tylko udało się rozłożyć jądro tak ciężkiego pierwiastka jak bizmut (liczba porządkowa 83) przez bombardowanie przy pomocy dodatnio naładowanych cząstek. Jądro o tak wysokim dodatnim ładunku odpycha gwałtownie zbliżające się cząstki alfa. Okazuje się jednak, że cząsteczki alfa zaopatrzone w pewną krytyczną energię mogą przejść przez barierę odpychającego potencjału jądra. Szanse otrzymania tą drogą desintegracji są małe, ale można zwiększyć prawdopodobieństwo używając obfitej strugi protonów lub deuteronów, o znacznym poziomie energii, które mogą być użyte jako pociski w technice cyklotronu Lawrencea oraz Cockrofta i Waltona. W technice cyklotronu pędzi się jon po torze kolistym, dzięki zastosowaniu pola magnetycznego. Dwa razy w czasie obrotu jonu (np. protonu lub deuteronu) dokoła toru kolistego wpada on w pole elektryczne, które sterowane jest odpowiednio z zewnątrz. W momentach odpowiednich, kiedy jon zbliża się do elektrod, posiadają one napięcie przeciwnego znaku, które zmienia się w momencie minięcia elektrody, by jon uległ odpychaniu elektrostatycznemu od tej elektrody, a przyciąganiu przez drugą elektrodę. W ten sposób można poddać jony wielokrotnemu działaniu pola elektrycznego np. o napięciu stosunkowo niewielkim 4000 woltów. Lawrence otrzymał w ostatnich czasach przy pomocy tej metody jony o energii od trzech do pięciu milionów elektronowoltów. Można zatem przyjąć, że tą drogą uzyska się tak szybkie jony, że nie zostaną one odepchnięte przez jądra atomów i przekroczą barierę pola elektrostatycznego otaczającego jądro nawet bardzo ciężkich pierwiastków. Udało się to w ostatnich czasach. Bombardując 83. pierwiastek (bizmut) przy pomocy szybkich i ciężkich deuteronów otrzymano radioaktywny izotop tego metalu tak zwany *rad E*. Pierwiastek ten był już oddawna znany jako jeden z pierwiastków radioaktywnych należących do rodziny radu. Ten rezultat potwierdzono wykażując, że sztucznie wytworzony *rad E*, identyczny z naturalnym członkiem rodziny radu, wytwarza polon—pierwszy

z pierwiastków radioaktywnych odkryty przez Curie Skłodowską w r. 1897 wśród pierwiastków zawartych w blendzie smolistej (minerał złożony głównie z najcięższego pierwiastka uranu).

Otrzymano zatem na tej drodze sztucznej naturalny pierwiastek i zmieniono jądro ciężkiego pierwiastka. Można się spodziewać dalszych interesujących sukcesów w tej dziedzinie. Jest rzeczą ważną, że positrony otrzymuje się tylko po gwałtownym bombardowaniu dodatniego jądra przy pomocy dodatnich pocisków, wpędzając je mimo stawianego oporu w jądro atomów. Zupełnie inaczej ma się rzecz w czasie aktywacji przy pomocy neutronów. *(c. d. n.)* *B. K.*

Dalsze wiadomości o chlorokauczuku. Minął rok od czasu kiedy w pierwszym roczniku ,,Kroniki chemicznej" podano pierwsze wiadomości o chlorokauczuku produkowanym w Ameryce z acetylenu o tak zw. *duprenie.* Produkcja prowadzi przez polimerizację acetylenu i dołączenie drobiny chlorowodoru do winiloacetylenu, który następnie polimeryzuje do kauczuku syntetycznego. Własności drobin otrzymanego *neoprenu* są odmienne niż drobin kauczuku syntetycznego, otrzymanego z izoprenu. Badania wykazały, że drobiny kauczuku tego składają się z długich łańcuchów, a nie rozgałęzionych łańcuchów jak drobiny syntetycznego kauczuku otrzymanego z izoprenu. Stąd pochodzą cenne jego własności bardziej zbliżone do naturalnego kauczuku odznaczającego się również drobinami długimi, mało rozgałęzionymi. Prasowanie i ciągnienie takiego kauczuku jest znacznie łatwiejsze. Zainteresowanie tym nowym gatunkiem kauczuku jest ogromne. Tak np. w ostatnim tygodniu kwietnia wystawił koncern *Imperial Chemical Industries, Ltd.*, w gmachu *Federation of British Industries, 21 Tothill Street, Westminster* tak zwany *neopren,* otrzymany w swych zakładach. Jest to właśnie polimeryzowany chloropren występujący pod bardziej zrozumiałą nazwą. Początkowo odnoszono się z dużą nieufnością do chloru wprowadzonego do syntetycznego kauczuku. Praktyka wykazała jednak, że wprowadzenie chloru obniżyło znacznie koszty produkcji i przyczyniło się walnie do poprawienia ostatecznych własności kauczuku. *Neopren* nie jest ,,namiastką" kauczuku. Posiada bowiem nie tylko wszystkie cenne własności kauczuku naturalnego, ale prócz całej elastyczności naturalnego kauczuku, prócz jego wytrzymałości na ciągnienie równej najlepszym gatunkom kauczuku, przewyższa naturalny kauczuk niektórymi własnościami jak odpornością na oleje i inne rozpuszczalniki. Jest on bardziej odporny na działanie ozonu i na działanie promieni ultrafioletowych, jest bardziej odporny na działanie chemikalij i mniej przepuszczalny dla gazów, pod wpływem ogrzania zaś nie mięknie, ale ma tendencję do twardnienia, wreszcie bardzo mało pochłania wodę. Jest to materiał który rozszerzy stosowanie kauczuku np. na płuczki, na pierścienie uszczelniające w wyższych temperaturach, odporność na oleje umożliwi jeszcze lepsze zastosowanie kauczuku do kompresorów powietrznych, maszyn hadraulicznych i pomp. Można też sobie wyobrazić zastosowanie diafragm z neoprenu odpornego na oleje w aparatach mierniczych jak gazometrach itp.

B. K.

Wpływ ekstrakcji na aromatyczność olejów smarowych G. H. Fuchs, A. P. Anderson, Ind. Eng. Chem. *29,* 319—325 (1937).

Głównym celem ekstrakcji olejów smarowych przy pomocy selektywnych rozpuszczalników jest usunięcie z nich związków aromatycznych, przez co uzyskuje się poprawę niektórych zasadniczych własności tych olejów, jak: indeksu wiskozowego (charakteryzującego spadek lepkości ze wzrostem temperatury), odporności na utlenianie i ilości koksu powstającego w czasie pracy oleju. Zasadnicze znaczenie może więc mieć metoda pozwalająca na oznaczenie aromatyczności olejów, a tem samem na dobrą kontrolę przebiegu poszczególnych stadiów ekstrakcji. Nie chodzi tu w tym wypadku o oznaczanie ilości pierścieni aromatycznych zawartych w oleju (metodą Watermana), lecz o określenie stopnia jego ,,aromatyczności". Autorowie podkreślają iż n.p. benzol jest dużo więcej ,,aromatyczny" od n.p. amilobenzolu pomimo zawartości tej samej ilości pierścieni aromatycznych w drobinie. Drobiny węglowodorów, w których jeden pierścień aromatyczny związany jest z dużą ilością długich łańcuchów parafinowych, trudne są do usunięcia z oleju przez ekstrakcję i charakteryzują się małą ,,aromatycznością".

Jako miarę aromatyczności stosują autorzy dyspersję właściwą $\frac{n_F - n_C}{d} \cdot 10^4$, którą mierzą na aparacie skonstruowanym z części refraktometru Abbego i Pulfricha. Wartości dyspersji właściwej przedstawiają się dla poszczególnych grup węglowodorów następująco:

węglowodory parafinowe	średnio 98,4
,, cykloparafinowe	,, 98,3
monocykliczne aromaty	160 do 189
policykliczne aromaty	190 do 300

Jak z powyższego zestawienia widać różnice pomiędzy węglowodorami nasyconymi a aromatycznymi są tak duże iż umożliwiają łatwe stwierdzenie obecności tych ostatnich w mieszaninie węglowodorów. Na kilku wykresach przedstawiono dla różnych olejów smarowych zależność dyspersji od stopnia ekstrakcji oraz związek dyspersji z innymi własnościami olejów, wykazując w sposób oczywisty iż opisywana metoda daje się z dobrymi wynikami stosować w praktyce.

E. P.

Sprostowanie.

Błędy zauważone w numerze I i II roku 1937 ,,Kroniki Chemicznej" w artykule ,,O najczystszych koloidach i związku między ich budową elektrochemiczną i właściwościami koloidalnymi".

w numerze I:

Na str. 25 wiersz 24 ,,zamieniony" należy wykreślić. Na str. 26 w rycinie 1 miast (FeO . HO) ma być 2 (FeO . HO). Str. 26 szpalta 2 w. 35 zamiast ,,elektrosmoza" ma być ,,elektroosmoza". — Str. 26 szp. 2, w. 4 od dołu zamiast ,,twórczych" ma być ,,jonotwórczych". — Str. 27 szp. 2, w. 22 zamiast ,,jonogenicznych" ma być ,,jonotwórczych". Na tej samej stronie w 10 od dołu zamiast ,,kompleks" ma być ,,kompleksowo". Str. 28 szp. 2 w. 4 od dołu są trzy kropki obok Ba — mają być dwie.

w numerze II:

W rycinie 2 w wzorze ,,błękit kongo chinoid" ma być jedna kropka pomiędzy atomami azotu. — W rycinie 8 we wzorze ,,błękit kongo" brak jest obok grupy NH_2 znaku plus.—W rycinie 8 we wzorze ,,kongorubina" ma być prócz znaku minus nad $H+SO_3$ znak minus jak we wzorze $H+SO_3^-$.—W rycinie 9 zamiast ,,benzopuryna" ma być ,,benzopurpuryna".—W rozdziale VII w. 5 zamiast drobiu ma być drobin.—W rozdziale VII w. 8 zamiast gotypowe ma być typowego.

OD REDAKCJI.

Artykuły nadesłane do Kroniki chemicznej będą honorowane w wysokości 17 gr. za wiersz szpaltowy.